Atena Editora
Ano 2021



A GERAÇÃO DE NOVOS CONHECIMENTOS NA QUÍMICA 2

Eleonora Celli Carioca Arenare
(Organizadora)



Atena
Editora
Ano 2021

A GERAÇÃO DE NOVOS CONHECIMENTOS NA QUÍMICA 2

Eleonora Celli Carioca Arenare
(Organizadora)

Editora Chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Assistentes Editoriais
Natalia Oliveira
Bruno Oliveira
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto Gráfico e Diagramação
Natália Sandrini de Azevedo
Camila Alves de Cremo
Luiza Alves Batista
Maria Alice Pinheiro
Imagens da Capa
Shutterstock
Edição de Arte
Luiza Alves Batista
Revisão
Os Autores

Atena
Editora
Ano 2021

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Atena Editora
Ano 2021

Atena Editora
Ano 2021

Atena Editora
Ano 2021

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

A geração de novos conhecimentos na química 2

Bibliotecária: Janaina Ramos
Diagramação: Maria Alice Pinheiro
Correção: Maiara Ferreira
Edição de Arte: Luiza Alves Batista
Revisão: Os Autores
Organizadora: Eleonora Celli Carioca Arenare

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G354 A geração de novos conhecimentos na química 2 / Organizadora Eleonora Celli Carioca Arenare. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-5983-170-8
DOI 10.22533/at.ed.708212206

1. Química. I. Arenare, Eleonora Celli Carioca (Organizadora). II. Título.

CDD 540

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

Ano 2021

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa.

Atena Editora
Ano 2021

APRESENTAÇÃO

A proposta implícita nessa coletânea fundamenta-se numa valorização eclética da pluralidade e diversidade, que reúne pesquisas que envolvem diversas linhas de abordagem, destacando-se por meio de tendências de estudos envolvendo a Ciência “Química”. Tendo como propósito principal disseminar e divulgar no meio acadêmico, envolvido com tal Ciência, informações provenientes de estudos e pesquisas desenvolvidas pela comunidade acadêmica contemporânea.

O e-book “A Geração de Novos Conhecimentos na Química”, está dividido em dois volumes, totalizando 46 artigos científicos, destacando-se temáticas pesquisadas e discutidas por estudantes, professores e pesquisadores. Os quais evidenciam, artigos teóricos e pesquisas de campo, abrangendo a linha de Ensino e diversas outras linhas de estudo, que se desenvolveram por meio de pesquisas laboratoriais.

O volume I aborda tendências, envolvidos com a área de Ensino de Química, os quais dão ênfase as seguintes abordagens: Ensino Remoto, Experimentação, Concepções Pedagógicas, Bioinformática, Contextualização, Jogos Lúdicos, Redes Sociais, Epistemologia, Formação de Professores, Habilidades e Competências e Metodologias utilizadas no processo de Ensino e Aprendizagem.

O volume II aborda temáticas de cunho experimental, desenvolvidas e comprovadas por meio das análises desenvolvidas em diferentes universidades brasileiras, dando ênfase à: Química Inorgânica, Eletroquímica, Química Orgânica, Química dos Alimentos, Quimiometria, Química Analítica, Química Biológica, Nanoquímica e Processos Corrosivos.

A coletânea é indicada para àqueles (estudantes, professores e pesquisadores) envolvidos com a Ciência “Química”, que anseiam por intermédio de informações atualizadas, apropriarem-se de novas informações, correlacionadas a pesquisas acadêmicas, tendo desta forma, novas bases de estudo e investigação para a aquisição e construção de novos conhecimentos.

Excelente leitura!

Eleonora Celli Carioca Arenare

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

ANÁLISE BROMATOLÓGICA DO ÓLEO DE COCO (*Cocos nucifera L.*) E DO ÓLEO DE ABACATE (*Persea americana Mill.*)

Data de aceite: 01/06/2021

Natasha Alves Rocha
Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Teresina – PI
http://lattes.cnpq.br/0608084178645658

Valdiléia Teixeira Uchôa
Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Teresina – PI
http://lattes.cnpq.br/2154218010272216

Camila Alves Rocha
Universidade Estadual do Maranhão
São Luís - Maranhão
http://lattes.cnpq.br/4771634812533433

Maria Karina da Silva
Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/8328599565030069

Maciel Lima Barbosa
Universidade Estadual Do Piauí – UESPI
Teresina -PI
http://lattes.cnpq.br/1203970946878464

Caroline Maria Vasconcelos Paz Ramos
Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/5404658944785438

Luis Fernando Guimarães Noleto
Universidade Federal do Piauí – UFPI
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/0270256521695721

Penina Sousa Mourão
Universidade Estadual do Piauí – UESPI
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/5553952592787239

Francisco Henrique Pereira Lopes
Universidade Estadual do Piauí – UFPI
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/5348235843440580

Camila da Silva Ibiapina
Universidade Estadual do Piauí - UESPI
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/8790763768264825

Aline Estefany Brandão Lima
Universidade Federal do Piauí – UFPI
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/3623556847179776

Marta Silva de Oliveira
Universidade Estadual do Piauí - UESPI
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/3620702840768506

RESUMO: Vários ramos da indústria utilizam o óleo como matéria-prima, tornando-o assim, importante insumo para o setor. No tocante ao consumo alimentício, ele pode possibilitar diversos benefícios se utilizado com moderação. Há uma amplitude de técnicas que são empregadas na extração de óleos, bem como a extração a) por solvente; b) por prensagem; c) por liofilização, etc. Tem-se como objetivo na presente pesquisa, a realização de análises bromatológicas a fim de determinar se os métodos empregados para a extração, atendem às exigências da resolução nº

270, de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Para tanto, propõe-se a estruturação de dois métodos distintos para a extração de óleo de coco (*Cocos nucifera L.*) e de abacate (*Persea americana Mill*) extra virgem – sem a utilização de solventes químicos que podem ser nocivos à saúde –, sendo estes: 1) a extração por decantação, para o óleo de coco; 2) e a extração por secagem, para o óleo de abacate, tendo como aporte as metodologias propostas por Pinho e Souza (2018) e por Dors (2013). Todos os parâmetros analisados mantiveram-se dentro do permitido pela legislação vigente, com exceção do índice de acidez do óleo de coco, que obteve uma média de 1,42% – a média permitida é de até 1% de ácido oleico/100g de óleo –, devido a problemas atinentes ao armazenamento. Por fim, com a análise dos índices obtidos, pôde-se verificar a eficácia de ambas as metodologias.
Palavras - chave: Legislação; Decantação; Secagem; Análise; Qualidade.

BROMATOLOGICAL ANALYSIS OF COCONUT OIL (*Cocos nucifera L.*) AND AVOCADO OIL (*Persea americana Mill.*)

ABSTRACT: Several branches of industry use oil as raw material, thus making it an important input for the sector. With regard to food consumption, it can enable several benefits if used in moderation. There is a range of techniques that are used in the extraction of oils, as well as extraction: a) by solvent; b) by pressing; c) by lyophilization, etc. This research aims to determine whether the methods used for extraction meet the requirements of resolution No. 270, September 22, 2005, of the National Health Surveillance Agency (ANVISA). Therefore, it is proposed to structure two distinct methods for the extraction of extra virgin coconut oil (*Cocos nucifera L.*) and avocado oil (*Persea americana Mill.*) – without the use chemical solvents that can be harmful to health –, which are: 1) extraction by decanting, for coconut oil; 2) and extraction by drying, for avocado oil. All the parameters analyzed remained within the permitted by current legislation, except the coconut oil acidity index which obtained an average of 1,42% – the allowed average is up to 1% oleic acid/100g of oil – due to problems related storage. Finally, it was possible to verify the effectiveness of both methodologies with the analysis of the evidences obtained.
KEYWORDS: Legislation; Decantation; Drying; Analyze; Quality.

1 | INTRODUÇÃO

O óleo é reconhecido como o insumo de maior consumo no mundo, que pode ser encontrado tanto no setor alimentício quanto não-alimentício, sendo a sustentação para a indústria oleoquímica, pertencente à crescente área da "química verde", devido ao fato de ser um excelente substituto para os derivados de petróleo. O consumo de óleos vegetais na dieta diária é de extrema relevância para o homem, considerando a sua considerável qualidade nutritiva, uma vez que estes são ricos em ácidos graxos e nutrientes, tais como a Vitamina E e Ômega-3 (Centro De Gestão E Estudos Estratégicos, 2010).

Nesse sentido, existe certa variedade de óleos vegetais no mercado, dentre eles, o óleo de coco e óleo de abacate, atrelado ao fato de ambos possuírem muitas propriedades lipídicas (Diana, 2018). O óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) é composto por ácido láurico,

pertencente aos triglicerídeos de cadeia média (TCM), e por essa razão, tem o diferencial de ser rapidamente metabolizada. Há estudos que demonstram que o óleo de coco pode, também, colaborar com a diminuição dos níveis de triglicéride e das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e com o aumento dos níveis de lipoproteínas de alta densidade (HDL) no sangue, contribuindo com a saúde cardiovascular (Santos et al., 2013). O óleo de abacate *(Persea americana* Mill.), por sua vez, pode ser comparado ao óleo retirado da oliva no tocante à riqueza de vitaminas. O teor de proteínas de 1,14% permite classificar o abacate dentre as frutas mais ricas em nutrientes, além de conter um alto teor de fibras e sais minerais, destacando-se o potássio e sua riqueza em ácidos graxos e ômega-9. O abacate é rico em ácido oleico e o consumo de alimentos ricos em ácidos oleicos reduz os níveis de fibrinogênio do plasma - onde o fibrinogênio é uma proteína que tende a desenvolver lesões arteriais (Ferrari, 2015).

Os processos de extração dos óleos vegetais dependem da matéria-prima a ser utilizada. De modo geral, a extração é dividida em dois métodos: a extração por solvente, que gera os óleos refinados (comumente vendido nos supermercados), e a extração por prensagem, que tem como produto final os óleos extra virgem. A extração por prensagem remete a um método rudimentar que é utilizado desde a idade média. Nesse processo, o material é submetido ao esmagamento sob pressão que facilita o escoamento do óleo. Para a indústria, esse procedimento é ineficaz, pois parte do produto não é utilizado e possui um baixo rendimento. Em escala comercial, é empregado o método de extração por solvente, que consiste na trituração do vegetal e adição do solvente, sendo mais comum a utilização do hexano (Prado, 2014). Por sua vez, o hexano pertence à classe dos hidrocarbonetos alcanos e é considerado um composto tóxico, visto que pode causar dor de cabeça, náuseas, tonturas, perturbações visuais, auditivas e irritação dérmica. A exposição crônica pode levar a doenças cardiovasculares, respiratórias e desordem no sangue, de acordo com a Ficha de Informações de Segurança dos Produtos Químicos (FISPQ). Quando um óleo é extraído por solvente, ele passa pelo processo de refinamento, que utiliza uma série de produtos químicos para a retirada de possíveis partículas de hexano, além de branqueá-lo, desodorizá-lo e aromatizá-lo. Dessa maneira, o óleo acaba perdendo muitas propriedades, tornando a técnica de prensagem a melhor aliada ao consumo potencializado dos nutrientes que os óleos vegetais podem oferecer (Dors, 2016).

No que diz respeito aos óleos consumidos na alimentação diária, faz-se necessário o controle de qualidade do produto consumido, certificando que a mercadoria final possua uma acidez adequada, assim como a densidade, o índice de componentes tóxicos, entre outros parâmetros que analisam e estabelecem se o fruto da indústria é realmente próprio para a utilização. Destarte, para todos esses parâmetros, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define uma porcentagem máxima e mínima de nutrientes e índices que os óleos devem conter para serem considerados próprios para o consumo (Trancoso, 2013). Tanto os óleos refinados quanto os óleos extra virgem possuem instruções normativas

especificas para sua produção, que foram determinadas pelo Ministério Da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Os óleos extra virgem são considerados produtos orgânicos, que pela legislação brasileira, são produtos *in natura* ou processados que são provenientes de extrações sustentáveis sem causar danos ao meio ambiente e ao consumidor final (Brasil, 2003). O controle de qualidade é imprescindível para assegurar a qualidade do produto que o consumidor leva, além de garantir a credibilidade da empresa produtora da mercadoria final (IBD Certificações, 2013).

Diante do exposto, tem-se como objetivo, neste trabalho, analisar dois métodos de extração do óleo de duas frutas que são habitualmente utilizadas, coco e abacate, considerando seus teores de umidade e consistências. Para a escolha dos métodos, levou-se em consideração, aqueles que permitissem uma menor degradação das propriedades das frutas. Ainda, visou-se contrapor os resultados obtidos através das análises do óleo de coco e do óleo de abacate com os parâmetros determinados pela resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Extração

As amostras de óleo foram obtidas com base em duas técnicas distintas propostas por Pinho e Souza (2018) e por Dors (2013), sendo utilizada a extração por decantação para obtenção do óleo de coco e extração por secagem para obtenção do óleo abacate.

2.1.1 Extração de óleo de Coco

Separou-se a polpa de 5 cocos da água, pesou-se a polpa (876 g) em uma balança e a reservou para uso posterior. Levou-se os pedaços de coco ao triturador adicionando a água reservada. Filtrou-se o sumo do coco com o auxílio de gazes a fim de retirar todo o leite. Colocou-se o leite de coco em um balão de destilação o deixando em repouso por 48 horas ao abrigo de luz visando a fermentação. Após o período de fermentação, decantou-se o leite da gordura suspensa, reservando-a em um béquer. Aqueceu-se o béquer em banho maria com o auxílio de uma manta aquecedora, vigiando para que a temperatura não ultrapassasse 50º C até a fase sólida se liquefazer.

2.1.2 Extração de óleo de Abacate

Retirou-se a polpa de quatro abacates (1,358 kg) levando-as a um *mixer*, triturando a polpa até a mesma ficar com um aspecto pastoso e uniforme. Armazenou-se a polpa em um béquer, o levando a uma estufa à uma temperatura de 50ºC durante o período de 5 horas. Colocou-se as raspas de abacate em uma gaze, espremendo-a para obter, assim, o óleo.

2.2 Análise bromatológica

As técnicas de análise nessa pesquisa, seguiram as metodologias normativas determinadas pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S.). Foram utilizados seis (6) parâmetros de análise, sendo esses, o teor de umidade (Ba 2a-38), a densidade (Cc 10a-25), os índices de peróxido (Cd 8-53), iodo (Cd 1-25) acidez (Ca 5-40) e saponificação (Cd 3-25).

2.2.1 Teor de umidade

Pesou-se 5g da amostra em uma cápsula de porcelana, levando-a à estufa por uma hora a 105ºC. Decorrido o tempo, resfriou-se a amostra em um dessecador. Repetindo o processo até que a massa se mantivesse constante.

2.2.2 Densidade

Filtrou-se a amostra, aquecendo-a até 23ºC. Aferiu-se a massa de um picnômetro vazio, preenchendo-o, posteriormente, com a amostra. Tampou-se e o colocou em banho-maria na temperatura de 25 ± 0,1°C. Removeu-se com cuidado o óleo que havia escorrido pela lateral do recipiente. Pesou-se o picnômetro e calculou-lhe a densidade.

2.2.3 Índices de peróxido, iodo, acidez e saponificação

Para determinar o índice de peróxido, pesou-se 5g da amostra em um *erlenmeyer* de 250mL. Adicionando 30mL de uma solução de ácido acético-clorofórmio 3:2, agitando-o até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5mL de solução saturada de KI, deixando-a em repouso ao abrigo da luz por exato um minuto. Acrescentou-se 30mL de água, titulando-o com uma solução de tiossulfato de sódio 0,1M em constante agitação. Continuou-se a titulação até que a coloração amarela enfraquecesse completamente. Adicionou-se 0,5mL de solução de amido indicadora, prosseguindo com a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Preparou-se uma prova em branco nas mesmas condições.

Para determinar o índice de iodo, pesou-se em um *erlenmeyer* de 500g, 5g da amostra, adicionando 10mL de tetracloro de carbono agitando até total diluição. Após a diluição da solução, adicionou-se 25mL da solução de wijs (iodo e cloro), abrigando da luz por 30 minutos. Passado o tempo, colocou-se 10mL de KI 15% e 100mL de água destilada na amostra. Titulou-se com uma solução de tiossulfato de sódio 0,01M até o aparecimento de uma coloração amarelada. Adicionou-se 3mL da solução de amido, mudando assim, a coloração para azul intenso. Continuou-se a titulação até que o azul desaparecesse.

Para determinar o índice de acidez, pesou-se 1g do óleo em um *erlenmeyer*, adicionando em seguida 25mL de uma solução de éter etílico com álcool etílico (2:1). Adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína, titulando com NaOH 0,01M e agitando, até o

aparecimento da coloração rósea, por 30 segundos.

Para o índice de saponificação, pesou-se 1,2g da amostra em um *erlenmeyer*, adicionando, posteriormente, 25mL de KOH. Adicionou-se fenolftaleína e a titulou com HCl 0,5M até a cor rosada desaparecer. A análise estatísticas dos dados coletados foi realizada de maneira quantitativa, através das médias +/- desvio padrão e interferecional, por meio do teste da ANOVA para comparação entre grupos. O intervalo de confiança foi de 95%, e o nível de significância (probabilidade) de erros na análise, $p < 0,05$. Os resultados foram quantificados e expressos através tabelas utilizando o *software* estatístico *Origin 2016*.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Extração

Para realizar a extração do óleo de coco, foi necessário que o coco passasse por diversas etapas, tendo como etapa crítica, a fermentação do leite, visto que promove a degradação através do "processo de coalhadura", visando reduzir o teor de lactose (Greenwood, 2015).

Na Figura 1, pode-se observar algumas etapas do processo de extração do óleo de coco. Durante a decantação (a), foi possível verificar a formação de três fases: a fase mais próxima ao bico, 1ª fase, formou-se por resíduos do endocarpo do fruto; já a 2ª, constituiu-se do soro do leite, que é um subproduto com turbidez e coloração amarelada, sendo rico em aminoácidos e lactose (Zanin, 2007); por fim, a 3ª fase é a fase sobrenadante formada, *grosso modo*, por gordura, sendo esse, o subproduto de interesse. O método empregado permitiu que o leite fermentasse, provocando, assim, a modificação da estrutura do leite de coco através da quebra de grandes partículas de gordura, transformando-as em partículas menores. A partir disso, as proteínas presentes no leite entornam-se ao redor das partículas viabilizando a melhor distribuição da gordura (Greenwood, 2015). A fim da obtenção do óleo do coco, submeteu-se a gordura a um aquecimento controlado à 105ºC (b), proporcionando a desidrogenação da cadeia carbônica e formando glicerídeos de ácidos insaturados, viabilizando, assim, a conversão da gordura em óleo. Decorrido 35 minutos de aquecimento, obteve-se cerca de110 mL de óleo (c).

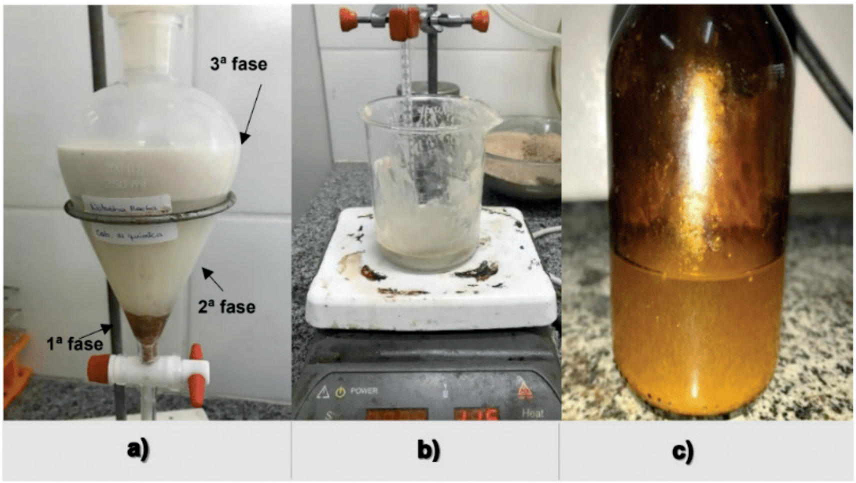


Figura 1 - Extração de óleo de coco. a) Processo de extração do óleo de coco através de decantação. b) Aquecimento da gordura do coco. c) Óleo de coco.

Fonte: autor (2020)

Para extrair o óleo do abacate empregou-se o método de secagem, cuja escolha da técnica se justifica pelo fato de sua polpa ser extremamente cremosa devido à grande porcentagem de água em sua composição, sendo cerca de 72% (Sampaio, 2008). A secagem permitiu que boa parte da água contida no fruto evaporasse e permanecesse apenas o óleo.

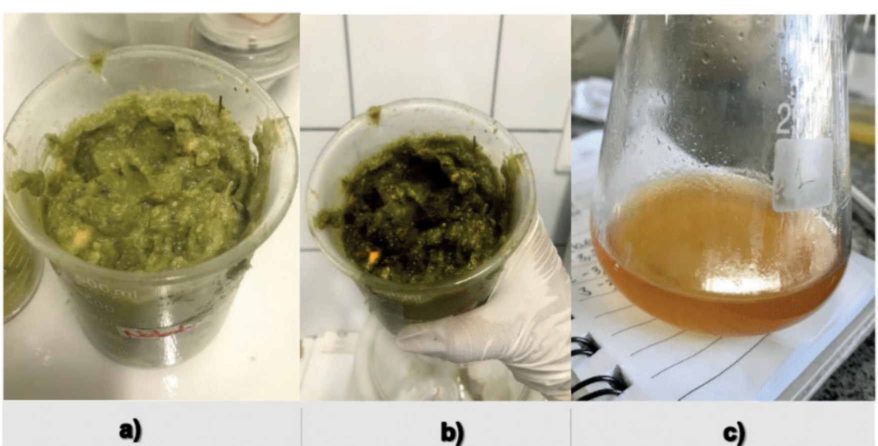


Figura 2 - Processo de extração do óleo de abacate – a) trituração da polpa de abacate; b) oxidação da polpa; c) óleo de abacate.

Fonte: autor (2020)

Na Figura 2, que apresenta algumas etapas do processo de extração do óleo de abacate, tem-se (a) a liquidificação da polpa do abacate, a qual foi levada ao aquecimento durante o período de 5 horas a uma temperatura de 50ºC. Decorrido o tempo necessário para a secagem, observou-se o escurecimento da polpa (b), devido à reação química denominada de escurecimento enzimático, que é provocada através da ação da polifenol oxidase (PPO) – enzima que está presente em algumas frutas e vegetais. Ao triturar a polpa do abacate, promoveu-se a quebra de algumas células e se permitiu que as PPOs interagissem com o oxigênio presente no ar. Por sua vez, a interação do oxigênio com a fruta promoveu a oxidação dos compostos fenólicos ali presentes. Atribuindo a oxidação dos compostos fenólicos com a ação das PPOs, ocorreu o escurecimento da polpa, visto que a ação destas enzimas resulta na formação de pigmentos escuros. O fato de haver uma mudança na aparência da fruta não significa dizer que a fruta está imprópria para o consumo, porém, tem-se uma redução significativa na vida útil do alimento (Santos, 2009).

Para evitar a umidificação da polpa, colocou-se o material em um dessecador durante o período de uma (1) hora para o resfriamento do mesmo. Seguiu-se a metodologia proposta utilizando gazes para separar o óleo da polpa. Dada a elevada porcentagem de água presente no abacate, mesmo com a secagem, não foi possível retirar toda umidade presente. Diante disso, utilizou-se papel filtro para evitar que resquícios da polpa entrassem em contato com o óleo extraído. Contudo, obteve-se cerca de 50 mL de óleo (c).

3.2 Análise bromatológica

3.2.1 Teor de umidade

Independentemente do método de extração pelo qual o alimento tenha sido submetido, sempre haverá uma determinada quantidade de água presente, sendo essa denominada de umidade. Em uma condição a qual se pretende remover a água através de um aquecimento, ocorre eventualmente a perda de substâncias voláteis, alterando, assim, o peso final da amostra. A diferença entre o peso inicial e o peso final da amostra representa o teor de umidade. A determinação do teor de umidade para a indústria é muito importante, pois assegura a qualidade do produto final, uma vez que influi diretamente no tempo de duração do produto e também na conservação das propriedades alimentícias. A resolução 45/14-ANP determina que o teor máximo de água que um óleo virgem deve conter é 0,2 g. A Tabela 1 apresenta a média ± desvio-padrão das análises realizadas tanto para o óleo de coco quanto para o óleo de abacate.

Óleo	Média ± desvio-padrão
Óleo de coco	0.09 g/mL ± 0.04
Óleo de abacate	0.06 g/mL ± 0.05

Tabela 1 - Teor de umidade das amostras de óleos.

Fonte: dados de pesquisa, 2020.

3.2.2 Densidade

A densidade dos óleos possui uma grande influência na qualidade dos óleos, bem como na qualidade de seus subprodutos. A densidade aponta o quanto de óleo contém em um determinado volume, contribuindo, assim, para a sua caracterização. A ANVISA determina que um óleo virgem deve possuir a densidade máximo de até 0,921 g/mL. As determinações da densidade dos óleos analisados foram realizadas em triplicata, e, após o tratamento matemático e estatístico dos dados, foi determinado a média ± desvio padrão para o óleo de coco e de abacate, como se pode constatar na Tabela 2.

Óleo	Média ± desvio-padrão
Óleo de coco	0.45 g/mL ± 0,0009
Óleo de abacate	0.45g/mL ± 0,0002

Tabela 2 - Densidade das amostras de óleos.

Fonte: dados de pesquisa, 2020.

3.2.3 Índices de peróxido, iodo, acidez e saponificação

O índice de peroxido (IP) determina qual é o estágio de degradação de óleos e gorduras. Um elevado IP possui uma série de consequências, tais como um sabor e um odor desagradável, além da destruição de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais. As análises dos óleos foram realizadas em triplicata, onde obteve-se as médias e os desvios padrões em meq/kg de amostra, onde pode-se observar na tabela 3, assim também como o valor máximo permitido pela ANVISA.

Óleo	ANVISA	Média ± desvio-padrão
Óleo de coco	Máximo 10	1,7 ± 0,5
Óleo de abacate	Máximo 10	4,9 ± 1,1

Tabela 3 - Índice de peróxido das amostras de óleos.

Fonte: dados de pesquisa, 2020.

A medida total das insaturações, isto é, das ligações duplas presentes nos óleos e gorduras é definido pelo índice de iodo, que por sua vez, é determinado pela quantidade, em gramas, de iodo que reage com 100 gramas do óleo ou gordura. A ANVISA determina que o óleo de coco deve conter entre 6 (valor mínimo) a 11 gramas (valor máximo) de iodo por 100g de óleo de medida total de insaturações, para assim, ser considerado próprio para o consumo. Utilizando o método de Wijs, obteve-se que a média das amostras de óleo coco ficou dentro do esperado, 8,14g. Para o óleo de abacate, a ANVISA determina que o índice de iodo deve estar entre 4 g (mínimo) e 13 g (máximo). Na tabela 4, pode-se observar que o óleo de abacate teve a medida total de insaturações de 6,99 g de iodo/100 g de óleo.

Óleo	**ANVISA**	**Média ± desvio-padrão**
Óleo de coco	6 - 11, g de iodo/100 g	8,14 ± 0,71
Óleo de abacate	4 – 13, g de iodo/100 g	6,99 ± 0,046

Tabela 4. Índice de iodo das amostras de óleos.

Fonte: dados de pesquisa, 2020.

Em se tratando de óleos não refinados, que é o caso dos objetos desse estudo, a ANVISA determina que o teor de acidez deve estar em um limite de até 1%, de acordo com a resolução nº 270 (ANVISA, 2005). O índice de acidez é expresso em teor de ácido oleico/100g de cada amostra. Como está descrito na tabela 5, o óleo de abacate ficou dentro do limite estabelecido pela vigilância sanitária, 0,92%; em contrapartida, o óleo de coco ultrapassou o limite, ficando com uma média de 1,42%.

Óleo	**ANVISA**	**Média ± desvio-padrão**
Óleo de coco	1% ácido oleico/100g	1,42% ± 0,37
Óleo de abacate	1% ácido oleico/100g	0,92%± 0,026

Tabela 5 - Índice de acidez das amostras de óleos.

Fonte: dados de pesquisa, 2020.

A quantidade relativa de ácidos graxo de alto e baixo peso molecular são determinados pelo índice de saponificação, cujo valor é expresso de acordo com a quantidade necessária, em miligramas, de hidróxido de potássio para neutralizar uma grama da amostra analisada (HARTMAN e ESTEVES, 2008). Seguindo as normativas da

A.O.C.S - Cd 3-25, os dois óleos em estudo ficaram dentro dos padrões determinados pela ANVISA. O óleo de coco obteve uma média de 265,42 mg KOH/g e óleo de abacate, uma média de 185,44 mg KOH/g, como pode ser observado na tabela 6.

Óleo	ANVISA	Média ± desvio-padrão
Óleo de coco	248 – 256 mg KOH/g	265,42 ± 14,63
Óleo de abacate	177 – 198 mg KOH/g	185,44 ± 7,43

Tabela 6 - Índice de saponificação das amostras de óleos.

Fonte: dados de pesquisa, 2020.

4 I CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das análises bromatológicas realizadas, nota-se que todos os índices ficaram parcialmente dentro da faixa determinada pela ANVISA, com exceção do índice de acidez do óleo de coco, que obteve uma porcentagem bastante elevada em relação ao permitido. O alto índice de acidez pode ter sido ocasionado por inúmeros fatores, tais como, as condições e o tempo de estocagem. Foi possível notar uma série de características indesejáveis, como a elevada acidez do óleo, que pode causar rancidez no produto, tal qual a formação de espuma e escurecimento. Isso ocorreu, pois o índice de acidez mede a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo, tendo uma relação direta com a sua taxa de decomposição.

Mesmo com o índice de acidez de uma das amostras estando elevado, visto que esse índice se relaciona com as condições de estocagem e não, diretamente, com a produção, faz-se notória a eficácia dos métodos escolhidos para extração. Tanto a extração por decantação quanto a extração por secagem foram bem-sucedidas, validando o que era previsto na literatura. Portanto, o óleo de abacate obteve melhor desempenho, pois não ultrapassou nenhuma das determinações do órgão responsável pela fiscalização.

REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. ***Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society***. 4th ed. Champaign, USA. A.O.C.S., 1990. [A.O.C.S. Official method Cd 3-25].

AMERICAM OIL CHEMISTS SOCIETY, ***Official Methods and Recommeded Practices of the American Oil Chemist's Society***. 4th ed. Champaign, USA. A.O.C.S., 1990. [A.O.C.S. Official method Ca 5a 40].

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. ***Official methods and recommended praticces of the American Oil Chemists` Society***. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 8-53].

AMERICAN OIL ***CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society***. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S., 1995 [A.O.C.S. Recommended Practice Cd 1 – 25].

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. ***Official methods and recommended praticces of the American Oil Chemists` Society***. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S. 1990. [A.O.C.S. Official method Cc 10a-25].

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. ***Official methods and recommended praticces of the American Oil Chemists` Society***. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S. 1990. [A.O.C.S. Official method Ba 2a-38 (2017) ITL/054/4].

BOUSI, G.M.; ***Extração do óleo de abacate (Persea americana mill.) visando à produção de biodiesel e sua caracterização***. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso superior de tecnologia em biocombustíveis) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2003, dezembro 23). ***Regulamenta a Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003, que dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências***. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, 2013.

Brasil. Ministério da Ciência e Tecnologia (Org.). ***Química Verde no Brasil 2010-2030***. Ed. rev. e atual. Brasília, 2010. 438 p.

Castro, H.F. et al. (2014). ***Processos químicos industriais II: óleos e gorduras***. Recuperado em 13 de janeiro de 2020, de https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/Apostila5Tecnologiade0leoseGorduras.pdf.

Diana, J. (2018). ***Alimentos Ricos em Lipídios***. Disponível em: https://www.todamateria.com.br/alimentos-ricos-em-lipidios/.

Do Prado, R.. ***Avaliação comparativa entre a extração do óleo de soja com hexano e com álcool anidro e as diferenças físico-químicas no farelo***. 2014. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/8003/1/PG_COALM_2014_1_08.pdf.

DORS, Giniani. LABGRÃOS. ***Qualidade de óleos e gorduras***. 2016. Disponível em: http://labgraos.com.br/manager/uploads/arquivo/qualidade-de-oleos-e-gorduras---profa-giniani-dors.pdf.

Ferrari, R.A.. ***Nota científica: caracterização físico-química do óleo de abacate extraído por centrifugação e dos subprodutos do processamento***. Braz. J. Food Technology. 2015. Recuperado em 13 de janeiro de 2020, em http://www.scielo.br/pdf/bjft/v18n1/1981-6723-bjft-18-1-79.pdf.

Greenwood, V.. ***Heating and cooling curdled milk creates an amazing chemical process that leads to one of our most soothing foodstuffs – yoghurt***. 2015. Disponível em https://www.bbc.com/future/article/20150817-the-secret-to-making-great-tasting-yoghurt.

Hartman, L.; Esteves, W. ***Tecnologia de óleos e gorduras vegetais***. São Paulo, SP: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, p. 1 - 54, [s.d.].

IBD, Certificações. ***Diretrizes para a certificação de produtos de saúde e beleza orgânicos***. Diretrizes ibd cosméticos. - Botucatu: [s.n.], 2013. - Vol. IV.

Machado, G. C. et al.. ***Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu***. 2006. Recuperado em 13 de janeiro de 2020, de http://www.ceres.ufv.br/ojs/index.php/ceres/article/view/3169/1063

Pinho, A.P.S.; Souza, A.F.; ***Extração e caracterização do óleo de coco (Cocos nucifera l.)***. Perspectivas Online: Biológicas & Saúde. v. 8, n 26, p.9-18, 2018.

Ferri, M. G.. ***Botânica: morfologia externa das plantas (organografia)***. 1990. 15ED. São Paulo: Editora Nobel. P.148.

Sampaio, A.C; Leonel, S.. Abacate: aspectos técnicos da produção. 2008. Disponível em:http://www.editoraunesp.institucional.ws/_img/arquivos/Abacate%20Aspectos%20Tecnicos.pdf

Santos, I. R. C. ***Escurecimento enzimático em frutos: polifenoloxidase de atemóia (Annona cherimola Mill. X Annona squamosa L.)***. Dissertação (Dissertação em alimentos e nutrição) – FCFAR/UNESP. 2009. Araraquara – SP. Santos, R.D.; Gagliardi, A.C.M.; Xavier, H.T.; Magnoni, C.D.; Cassani, R.;

Lottenberg, A.M. et al.. Sociedade Brasileira de Cardiologia. ***I Diretriz sobre o consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular***. 2013. Recuperado em 13 de janeiro de 2020 em http://publicacoes.cardiol.br/consenso/2013/Diretriz_Gorduras.pdf Souza, L. D.. ***Sabão neutro produzido a partir de óleo de cozinha usado***. 48º Congresso Brasileiro de Química (CBQ). UERN, 2008.

Tango, J.S.; Carvalho, C.R.L.; Soares, N.B. (2004). ***Caracterização física e química de frutos de abacate visando a sua potencial extração de óleo***. Revista Brasileira de Fruticultura, v.17, n.1, p.17-23, 2004

Trancoso, M.D.. ***Projeto óleos essenciais: extração, importância e aplicações no cotidiano***. Rio de Janeiro. Revista práxis - 5: Vol. IX. 2013

CAPÍTULO 2

APLICAÇÃO DO FILME DE SILANOS VS/GPTMS MODIFICADOS COM A CASCA DO ALHO PARA A PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO

Data de aceite: 01/06/2021

Data de submissão: 08/03/2021

Iago Magella Fernandes Costa Rossi e Silva
Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA
http://lattes.cnpq.br/4394828099106755

Lhaira Souza Barreto
Universidade Federal de Pernambuco
Recife – PE
http://lattes.cnpq.br/6181792853510077

Mirian Sanae Tokumoto
Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus - BA
http://lattes.cnpq.br/1369361529712124

Fernando Cotting
Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte - MG
http://lattes.cnpq.br/3373558974232568

Franco Dani Rico Amado
Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – BA
http://lattes.cnpq.br/3437088948218191

Vera Rosa Capelossi
Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus - BA
http://lattes.cnpq.br/0713486577039303

RESUMO: O aço galvanizado é uma liga metálica revestida com zinco que possui diversas aplicações industriais, usualmente passa por processos de pré-tratamento à base de cromatos ou fosfatos visando uma proteção contra corrosão. Apesar das camadas de conversão obtidas através da cromatização serem conhecidas por sua eficiência, os íons Cr^{+6} possuem alta toxicidade e geram efluentes prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. A partir disso, surge a necessidade de pesquisar métodos alternativos de pré-tratamentos com materiais menos agressivos, naturais e amigáveis ambientalmente. Os silanos organofuncionais são moléculas híbridas e conferem boa resistência à corrosão. Pesquisas indicam que a adição de inibidores verdes nas soluções de silano aumenta o poder inibitório dos filmes. O objetivo dessa pesquisa é avaliar o comportamento do filme de silano obtido por viniltrietoxisilano (VS) com γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) modificado com o pó da casca de alho como inibidor de corrosão. A investigação foi realizada utilizando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização potenciodinâmicas, como técnicas de caracterização química e eletroquímica, respectivamente. A análise de FTIR indicou que o espectro do silano (VS+GPTMS) é muito similar ao do silano (VS+GPTMS) modificado com a casca do alho. Os resultados dos ensaios eletroquímicos mostraram que, na presença do modificador, as amostras impediram melhor a penetração do eletrólito. Com isso, conclui-se que a modificação do filme de silano com a casca do alho é promissora, entretanto tempos de contato com o eletrólito maiores devem ser estudados.

PALAVRAS - CHAVE: Aço galvanizado; Pré-tratamento; Silano; Inibidor verde; Casca de alho.

APPLICATION OF SILANE FILM VS/GPTMS MODIFIED WITH GARLIC PEEL FOR PROTECTION AGAINST CORROSION OF GALVANIZED STEEL

ABSTRACT: Galvanized steel is a zinc coated alloy that has several industrial applications, pretreatment processes are required to improve the properties of galvanized steel. Although the conversion layers obtained through chromatization are known for their efficiency, Cr^{+6} ions are highly toxic and generate effluents that are harmful to human health and the environment. Therefore, it is necessary to research alternative pretreatment methods with less aggressive, natural, and environmentally friendly materials. The organofunctional silanes are hybrid molecules and provide good resistance to corrosion. Research indicates that the addition of corrosion green inhibitors to silane solutions increases the inhibitory power of films. The objective of this research is to evaluate the behavior of silane film obtained by vinyltriethoxysilane (VS) with γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) modified with the garlic peel powder as a corrosion inhibitor. The investigation was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves, as chemical and electrochemical characterization techniques, respectively. The FTIR analysis indicated that the spectrum of silane (VS+GPTMS) is like that of silane (VS+GPTMS) modified with garlic peel. The results of the electrochemical tests showed in the presence of the modifier, the samples better prevents the penetration of the electrolyte. It is concluded that the modification of the silane film with the garlic peel is promising, however longer electrolyte contact times should be studied.
KEYWORDS: Galvanized steel; Pretreatment; Silane; Green inhibitor; Garlic peel.

1 I INTRODUÇÃO

A galvanização é uma técnica secular para proteção dos produtos siderúrgicos da corrosão atmosférica de forma eficaz e econômica, ocorre a partir de um banho de imersão a quente zinco fundido ou eletrogalvanização para obter um material revestido com uma camada protetora de zinco, resultando no aço galvanizado. Possui um amplo uso na construção civil, na indústria automobilística e de linha branca, bem como em materiais expostos à atmosfera terrestre, como torres de transmissão de energia elétrica. Por sua vasta aplicação, diversas pesquisas estão sendo realizadas para aperfeiçoar as propriedades mecânicas e prolongar a vida útil desse material (SERÉ, P. R. et al., 2018; ZHAOHUA, L. et al., 2018).

Para reduzir a reatividade das superfícies zincadas e aumentar a vida útil desses materiais são usualmente utilizados pré-tratamentos. Os processos mais comuns de pré-tratamentos são o da cromatização e da fosfatização, porém possuem alta toxicidade e geram efluentes prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Dessa forma, torna-se necessário o estudo de métodos sustentáveis de pré-tratamentos (AN et al., 2017; LONG;

LIU; PENG, 2021).

Como alternativa para os pré-tratamentos surgiram estudos com silanos, que são moléculas híbridas, funcionais e organofuncionais que atuam como agentes de acoplamento entre materiais orgânicos e inorgânicos, além disso conferem boa resistência à corrosão atuando como uma proteção de barreira física, dificultando a penetração do eletrólito e a difusão do oxigênio na interface do substrato metálico. Muitos estudos citam bons resultados com o uso de silanos na proteção contra a corrosão (FOROOZAN; NADERI, 2015; TAHERI; NADERI, 2018; GARCIA; CASAS; MORALES, 2020).

Na literatura é possível verificar exemplos de trabalhos reportados na área de filmes de silanos modificados com a adição de inibidores de corrosão. Por exemplo, Li et al. (2020) relataram um método para formação de uma superfície hidrofóbica resistente a corrosão na superfície do aço galvanizado a partir do silano viniltrimetoxisilano (VTMS) acrescidos de nitrito de prata e nitrato de cério (III) hexahidratado. Nikpour et al. (2018) avaliaram o desempenho do filme formado a partir da mistura dos silanos metiltrietoxisilano (MTES), γ-g lycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) e tetraetilortosilano (TEOS) com *Mentha longfolia* na superfície do aço carbono. Hamidon e Hussin (2020) estudaram a resistência à corrosão no aço carbono revestido com filme de silano TEOS e 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) modificado com a cafeína extraída de folhas de chá.

O extrato de casca de alho (*Allium sativum. L.*) foi estudado para possível substituição do benzotriazol (BTAH) na inibição da corrosão do aço carbono ASTM 1020 (CS-1020) em 0,5 mol. L^{-1} meio de ácido clorídrico. O estudo concluiu que a eficiência de inibição do extrato da casca de alho foi apenas ligeiramente inferior ao BTAH, mostrando que o primeiro inibidor pode ser uma opção ambientalmente correta para inibidores tóxicos (BARRETO et al., 2017).

Em direção a um novo campo de pré-tratamento sustentável a atual pesquisa objetiva avaliar a casca de alho como modificador na obtenção do filme de silano VS com GPTMS na superfície do aço galvanizado em meio salino de cloreto de sódio a 0,1 mol.L^{-1}, para diferentes concentrações do inibidor, por meio das técnicas químicas e eletroquímicas. Apesar da casca de alho ter sua eficiência estabelecida em meio ácido (BARRETO et al., 2017), o presente trabalho estudou um eletrólito neutro, pois pretende-se proteger o substrato de ambientes confinados contendo cloretos.

2 I PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

2.1 Obtenção do inibidor

Inicialmente, as cascas de alho foram lavadas em água corrente e secas em estufa na temperatura de 60 °C até obter massa constante. Para reduzir a granulometria, o material seco foi triturado em um moinho de facas e tiveram suas partículas separadas através do sistema de peneiras Tyler, o pó utilizado como inibidor foi o retido na peneira de

fundo após a peneira de 170 mesh.

2.2 Preparação do substrato

As placas de aço galvanizado obtidos por imersão a quente, fornecidas pela USIMINAS (Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais S.A), foram cortados por uma guilhotina em corpos de prova (CP) de 15 mm x 20 mm x 0,9 mm. Depois disso, os CPs foram limpos com algodão e álcool etílico, secos com soprador térmico e levados para melhor limpeza de sua superfície irregular em banho ultrassônico por 10 min, e secos novamente. Em seguida, os CPs foram levados para remoção de gorduras e óleos sendo imersos em uma solução desengraxante alcalina Saloclean N667 na concentração de 50 $g.L^{-1}$, a 55°C e sob agitação durante 10 min. Após o desengraxe, os CPs foram lavados com água destilada para remoção da solução desengraxante e secos com soprador térmico.

2.3 Formação do filme

Os filmes foram preparados a partir da adição de 4% da mistura 1:1 (m/m) dos silanos VS e GPTMS na solução solvente de água/etanol (50 % m/m). Essa solução alcoólica teve seu pH ajustado para 4 com ácido acético glacial, em seguida adicionou-se o inibidor em diferentes concentrações (1,44 $g.L^{-1}$; 1,77 $g.L^{-1}$; 2,11 $g.L^{-1}$) para encaminhar ao banho ultrassônico por 10 min, depois disso foram adicionados os silanos e levada à hidrólise sob agitação magnética por 60 min. Após o tempo de hidrólise os CPs foram imersos por 2 min na solução de silanos na ausência e presença de inibidor em diferentes concentrações, e depois levados para cura em estufa à temperatura de 150 ºC por 120 min.

2.4 FTIR

As análises por espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas na faixa média de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{1} a uma resolução de 4 cm^{-1}, utilizando um espectrômetro Thermo Scientific TM Nicolet TM is10. As amostras foram preparadas em lâminas de vidro, o filme formado foi raspado e utilizado em pastilhas de KBr.

2.5 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos com NaCl 0,1 $mol.L^{-1}$ como eletrólito, sendo: o eletrodo de trabalho o CP com 1 cm^2 de área exposta, AgIAgClIKClsat como eletrodo de referência e contra eletrodo de titânio revestido com ródio. Os ensaios foram feitos em triplicatas a temperatura ambiente de 25 °C.

As medidas eletroquímicas das amostras sem inibidor e com inibidor nas concentrações estudadas foram realizadas por um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab modelo PGSTAT302N com software NOVA 2.1.4. Primeiramente ocorreu o ensaio de monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP) durante 90 minutos, tempo necessário para estabilização do potencial de eletrodo. Logo após, obteve-se as medidas

de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em um intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos/década e amplitude de perturbação de 10 mV (rms). Depois disso, as curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas no intervalo de sobretensão de -250 mV a +250 mV em relação ao OCP, com velocidade de varredura em 0,5 $mV.s^{-1}$. Os dados foram tratados e ajustados com auxílio do software Origin 8.0.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Estudos espectrais do FTIR foram realizados para determinar os grupos funcionais presentes na casca do alho, no filme de silano (VS+GPTMS) e no filme de silano (VS+GPTMS) modificado com o pó da casca do alho.

3.1.1 FTIR da casca do alho

A figura 1 apresenta o espectro FTIR da casca do alho, em 3421 cm^{-1}, o estiramento característico de ligação O-H e/ou NH como as existentes em grupos fenólicos (ALANEME et al., 2015). Outras bandas importantes neste espectro são a de 1734 cm^{-1} (C = O), e aquelas entre 1325 cm^{-1} e 1636 cm^{-1}, correspondendo a compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre. Outras bandas específicas atribuídas a compostos contendo enxofre também foram detectadas em 720 cm^{-1} (CS), 1061 cm^{-1} (S = O) e em 1235 cm^{-1} (SS).

O espectro do FTIR do pó da casca do alho evidenciou a presença de alguns compostos com propriedades antioxidantes, a saber: enxofre e nitrogênio. A presença desses átomos pode favorecer a adsorção de moléculas orgânicas às superfícies metálicas potencializando suas propriedades inibidoras (ZUCCHI et al., 1985; RAJAM; RAJENDRAN; SARANYA, 2013; BARRETO et al., 2017).

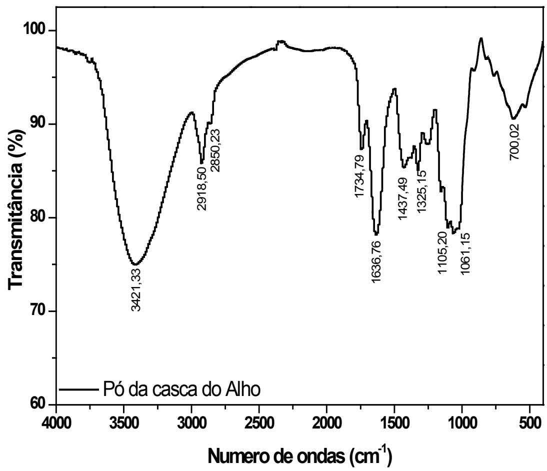


Figura 1 – Espectro FTIR do pó da casca do alho.

3.1.2 FTIR do filme de silano (VS+GPTMS) e Espectro FTIR do no filme de silano (VS+GPTMS) modificado com o pó da casca do alho.

A figura 2 apresenta os espectros no infravermelho para os filmes de silano VS+GPTMS, e também para os filmes modificados com 1,44 $g.L^{-1}$ do pó da casca do alho. Avaliando os espectros do infravermelho (Figura 2) nota-se que as amostras modificadas ou não com o pó da casca do alho, apresentam bandas de absorção no mesmo número de onda, indicando que os filmes obtidos possuem estrutura química semelhantes.

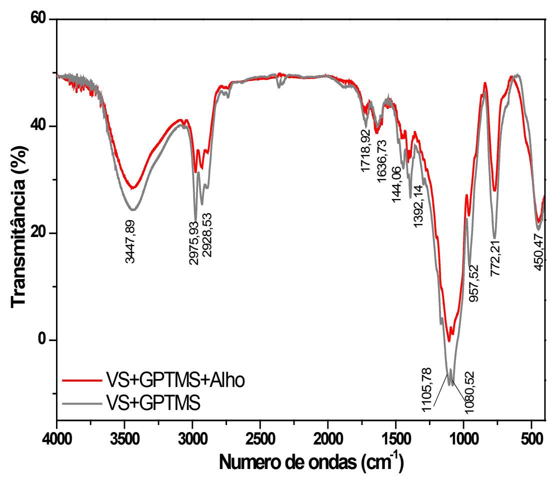


Figura 2 – Espectro FTIR do filme de silano (VS+GPTMS) e Espectro FTIR do no filme de silano (VS+GPTMS) modificado com o pó da casca do alho.

A presença da banda em torno de 1080 cm^{-1} corresponde ao estiramento Si-O das ligações siloxano (Si-O-Si), e caracterizam a presença das redes siloxanos nos filmes (OOIJ *et al*., 2005). Em 957 cm^{-1} indica a presença de grupo Si-OH devido à presença de silanóis produzidos na hidrólise do silano e não condensação de todos eles. Em 1392 cm^{-1} encontra-se a banda característica dos dobramentos CH_2 e CH_3 e em 2975 cm^{-1} uma banda de estiramento C-H. A banda em 1603 cm^{1} é característica do grupo vinil (C=C), ou seja, corresponde a deformação axial do C=C-H (OOIJ *et al*., 2005; SANTOS et al., 2020). A banda larga em 3440 cm^{-1} é característica da deformação axial OH das ligações Si-OH que de grupos que não foram reticuladas no processo de obtenção do filme (AQUINO, 2006).

Nota-se que o espectro do silano é muito parecido com o espectro do silano modificado com a casca do alho, o que indica que o sinal do silano foi mais forte, possivelmente por ele ser mais absorvente que o pó da casca do alho ou por estar em quantidade maior na proporção silano – alho, além das ligações entre os elementos no silano e no alho serem parecidas. No espectro do silano modificado com a casca do alho nota-se uma pequena diminuição de intensidade nas bandas referentes as ligações siloxano (Si-O-Si), como o revestimento de silano oferece proteção por barreira e essas ligações devem garantir uma reticulação adequada do filme para a formação de uma densa camada, a eficiência do revestimento diminuída, com o aumento da concentração, nos resultados do EIE pode ser justificada.

3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A Figura 1 apresenta os diagramas de impedância para o aço galvanizado pré-tratado com VS e GPTMS (VS+GPTMS) e para a mistura de silano na presença das diferentes concentrações de pó da casca de alho: 1,44 $g.L^{-1}$; 1,77 $g.L^{-1}$; 2,11 $g.L^{-1}$.

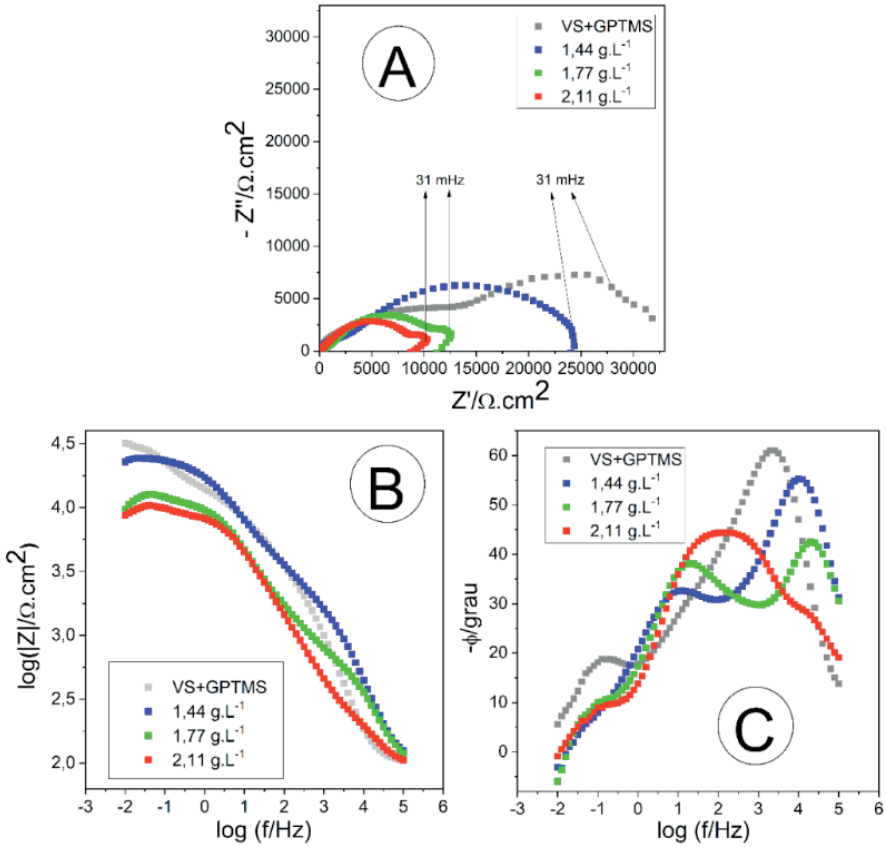


Figura 3 – Diagramas de Nyquist (A), Bode módulo de impedância (B) e Bode ângulo de fase (C), para amostras na ausência e presença das diferentes concentrações de pó da casca de alho no filme de silano VS+GPTMS.

Na Figura 3A, observa-se que o maior valor de impedância real (Z') obtida foi para a amostra na ausência de pó da casca de alho, conforme aumentou a concentração do pó a impedância diminuiu. No entanto, na Figura 3B, nota-se que o valor do módulo de impedância das amostras VS+GPTM e 1,44 $g.L^{-1}$ são muito próximos em toda faixa de frequências analisada, indicando que o comportamento eletroquímico das duas amostras é muito similar.

Pelos diagramas ângulo de fase x log frequência (Figura 3C), pode-se visualizar que todas as amostras contendo o inibidor de corrosão não apresentaram a constante de tempo relativa aos fenômenos interfaciais metal/eletrólito na região de baixas frequências (< 10Hz). Por outro lado, a constante de tempo relacionada aos fenômenos interfaciais metal/eletrólito da amostra VS+GPTMS pode ser identificada, revelando que o eletrólito permeou o filme no tempo de imersão do ensaio. Este contato do eletrólito com o substrato de zinco formou o carbonato básico de zinco, que modifica o comportamento eletroquímico do sistema e

aumenta a impedância total do mesmo, assim como observado no trabalho de Paswan et al., (2020) e Kaleva et al., (2020). Esse efeito pode ser comprovado pelos maiores valores de impedância da amostra VS+GPTMS nas regiões de média a baixas frequências, porém em altas frequências (região de resposta do filme) possui valores inferiores de impedância do que as amostras 1,44 g.L^{-1} e 1,77 g.L^{-1}. A partir dessas observações, pode-se dizer que todos os sistemas contendo o inibidor de corrosão apresentaram um resultado satisfatório, pois não permitiram o contato do eletrólito com o substrato no tempo estudado.

3.3 Curvas de Polarização

As curvas de polarização potenciodinâmicas estão apresentadas na Figura 5.

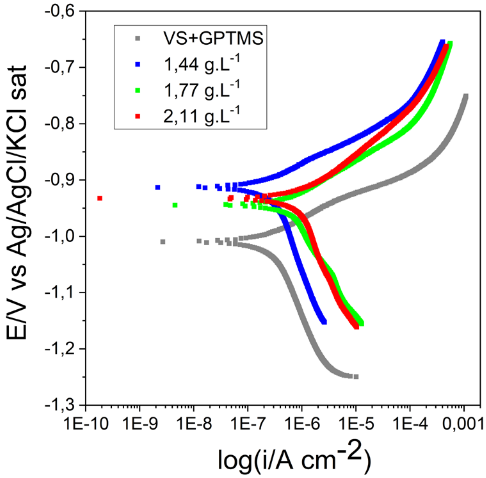


Figura 5 – Curvas de polarização potenciodinâmicas (Tafel) obtidas para as amostras com filme de silano na ausência do pó da casca de alho e para as diferentes concentrações adicionadas no filme.

Observa-se na Figura 5 que a amostra que não foi modificada com o pó da casca de alho apresenta correntes de corrosão anódicas maiores do que os sistemas contendo o inibidor de corrosão. Esse resultado pode ser relacionado com o que foi observado nos ensaios de EIE, pois quando há o contato entre o eletrólito e o substrato metálico, a corrente anódica resultante é maior do que a corrente resultante da interface eletrólito/filme, já que a resistência à transferência de carga do filme é superior. Por outro lado, a formação do produto de corrosão do zinco, resultou em correntes catódicas menores para a amostra VS+GPTMS, pois o carbonato de zinco é capaz de bloquear os sítios catódicos da superfície, enquanto o oxigênio é reduzido livremente nas amostras em que o filme está intacto.

Observando as curvas de polarização, pode-se afirmar que os filmes de silano contendo inibidor possuem uma resistência à polarização anódica superior ao filme sem

inibidor em toda faixa de potencial aplicado (RAJAM; RAJENDRAN; SARANYA, 2013).

4 I CONCLUSÕES

O estudo indica que para a metodologia apresentada de adição do pó da casca de alho na formação do filme de silano há melhoria na atividade anticorrosiva, uma vez que o desempenho eletroquímico das amostras com inibidor é superior ao da amostra sem inibidor. No entanto, um tempo maior de imersão deve ser estudado, para que o comportamento cinético desses filmes possa ser avaliado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESB (PET0015/2016) pelo financiamento do projeto, CAPES, CNPq e FAPESB pelas bolsas de Mestrado e Iniciação Científica, UESC (Universidade Estadual de Santa Cruz) e LAMMA (Laboratório de Materiais e Meio Ambiente) pela infraestrutura, BIOMA (Bioenergia e Meio Ambiente) pelas análises de FTIR.

REFERÊNCIAS

ALANEME, K. K.; DARAMOLA, Y. S.; OLUSEGUN, S. J.; AFOLABI, A. S. Corrosion Inhibition and Adsorption Characteristics of Rice Husk Extracts on Mild Steel Immersed in 1M H2SO4 and HCl Solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 3553-3567, 2015.

AN, K. et al. Effect of Phosphating and Post-sealing on the Corrosion Resistance of Electro - galvanized steel. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 2102–2111, 2017.

AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas.** Dissertação Mestrado em Engenharia. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2006.

BARRETO, L. S.; TOKUMOTO, M. S.; GUEDES, I. C.; DE MELO, H. G.; AMADO, F. D. R.; CAPELOSSI, V. R. Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution. **Revista Matéria**, vol. 22, p. 11852, 2017.

BERA, S. et al. Water-based & eco-friendly epoxy-silane hybrid coating for enhanced corrosion protection & adhesion on galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 24-44, 2016.

CAPELOSSI, V. R.; AOKI, I. V. Influence of sonication on anticorrosion properties of a sulfursilane film dopped with Ce (IV) on galvannealed steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 5, p. 812–820, 2013.

COSTA, J. G. R.; SILVA, K. G.; AMADO, F. D. R.; CAPELOSSI, V. R.; COTTING, F.; AOKI, I. V. (2019). Avaliação da resistência à corrosão do filme de silanoviniltrimetoxisilano modificado com íons Ce (III) e Ce (IV) como pré-tratamento do aço carbono. **Revista *Matéria*** *(Rio de Janeiro)*, vol. *24, p.* 12457, 2019.

FOROOZAN, E. A.; NADERI, R. Effect of coating composition on the anticorrosion performance of a silane sol-gel layer on mild steel. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 129, p. 106485–106491, 2015.

GARCIA, A. A.; CASAS, A. G.; MORALES, A. J. The effect of the organosilane content on the barrier features of sol-gel anticorrosive coatings applied on carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 139, 2020.

HAMIDON, T. S.; HUSSIN, M. H. Susceptibility of hybrid sol-gel (TEOS-APTES) doped with caffeine as potent corrosion protective coatings for mild steel in 3.5 wt .% NaCl. **Progress in Organic Coatings**, v. 140, p. 105478, 2020.

KALEVA, A.et al. Formation of corrosion products on zinc in wet supercritical and subcritical CO_2: In-situ spectroscopic study. **Corrosion Science**, v. 174, p. 108850, 2020.

LI, C. et al. Superhydrophobic surface containing cerium salt and organosilane for corrosion protection of galvanized steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 825, 2020.

LONG, Y.; LIU, C.; PENG, S. Enhanced performance of a green inorganic-based passive film on the batch hot-dip galvanized steel by organic additives. **International Journal of Eletrochemical Science**, v15, p. 2568-2580, 2020.

NIKPOUR, S.; NADERI, R.; MAHDAVIAN, M. Fabrication of silane coating with improved protection performance using Mentha longifolia extract. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 88, p. 261–276, 2018.

PASWAN, S.; SINGH, J. K.; SINGH, D. D. N. Effect of lead alloying on corrosion characteristics of galvanized coatings exposed in atmosphere, simulated laboratory and a service environment. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100752, 2020.

RAJAM, K., RAJENDRAN, S., SARANYA, R. Allium Sativum (Garlic) Extract as Nontoxic Corrosion Inhibitor. **Journal of Chemistry**, p. 743-807, 2013.

RAMEZANZADEH, B.; ALIBAKHSHI, E.; GHASEMI, E.; MAHDAVIAN, M. A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al-layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat. **Corrosion Science**, v. 115, p. 159-174, 2017.

SANTOS, T. S. dos; COTTING, F.; CAPELOSSI, V. R. Estudo das condições de obtenção do filme viniltrietoxisilano na proteção contra a corrosão do aço galvanizado. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro , v. 25, n. 2, e-12652, 2020 .

SERÉ, P. R. et al. Preparation and Characterization of Silanes Films to Protect Electrogalvanized Steel. **Journal of Materials Engineering and Perfomance**, v. 27, p. 1194-1202, 2018.

SOUZA, K. G. DA S. et al. Study of the wettability and the corrosion protection of the hybrid silane (3-aminopropyl) triethoxysilane (aptes) and (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (gptms) film on galvannealed steel. **Revista Materia**, v. 25, n. 2, p. 1–18, 2020.

SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G.; BENEDETTI, I. V.; AOKIA, I. V. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, 2009.

TAHERI, M.; NADERI, R. Enhancement of corrosion resistance of mild steel in NaCl solution with an eco-friendly silane coating containing nanoclay and zinc acetylacetonate. **Pigment & Resin Technology**, v. 47, n.5, p. 424-430, 2018.

VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes - An Overview. **Tsinghua science and technology**. v.10, n 6, p. 639-664, 2005.

ZHAOHUA, L. et al. Eletrochemical Corrosion Behavior of Chromium-Free Composite Passivation Film on Galvanized Steel. **International Journal of Electrochemical Science**, v.13, p. 6473-6483, 2018.

ZUCCHI, F., OMAR, IH, "Estudos sobre o efeito inibidor do extrato de *Occimum viridis* na corrosão ácida do aço macio», ***Surface Technology*** , v.24, n. 4, p. 391, 1985.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA COMPLEXAÇÃO ENTRE SACARINA E MONOMERO ORGÂNICO - INORGÂNICO POR TITULAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 19/03/2021

Izabella Fernanda Ferreira Domingues
Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Química (IQ)
Brasília – DF
http://lattes.cnpq.br/2652209815365996

Camila Santos Dourado
Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Química (IQ)
Brasília – DF
http://lattes.cnpq.br/5588311320196907

Jez Willian Batista Braga
Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Química (IQ)
Brasília – DF
http://lattes.cnpq.br/1505814835374901

Ana Cristi Basile Dias
Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Química (IQ)
Brasília – DF
http://lattes.cnpq.br/3878257500364079

RESUMO: Polímeros molecularmente impressos (MIP) são adsorventes de alta seletividade bastante usados no preparo de amostras de matrizes complexas. Sua seletividade advém de sítios de interação específicos formados durante a complexação entre o analito e monômeros funcionais previamente à síntese. Para obtenção das melhores condições, foi realizado um estudo para verificação da proporção molar entre sacarina (SAC) e o monômero híbrido ácido metacrílico-aminopropil-trietoxisilano por titulação espectrofotométrica. Com os dados obtidos e aplicação do MCR foi possível observar uma complexação em duas etapas e estimar a proporção MM-MF mais adequada. A constante de formação foi estimada em 4,76, o que indica alta estabilidade do complexo formado.
PALAVRAS - CHAVE: sacarina, MIP, titulação espectrofotométrica, quimiometria, MCR.

EVALUATION OF THE COMPLEXING BETWEEN SACCHARIN AND AN ORGANIC-INORGANIC MONOMER VIA TITRATION

ABSTRACT: Molecularly imprinted polymers (MIP) are highly selective adsorbents widely used in sample preparations. Its selectivity comes from specific interaction formed during the complexation between the analyte and functional monomers. To obtain the best synthesis conditions, the pre-polymerization complex between saccharin (SAC) and a hybrid monomer (methacrylic acid-aminopropyl-triethoxysilane) was evaluated by spectrophotometric titration. Through this study and the application of MCR, it was possible to observe a two-sites complexation and estimate the appropriate MM:MF molar ratio. The estimated formation constant was 4.76, which indicates high stability of the complex.
KEYWORDS: saccharin, MIP, spectrophotometric titration, chemometrics, MCR.

1 I INTRODUÇÃO

Polímeros molecularmente impressos (MIPs) são adsorventes específicos, de alta seletividade, muito aplicados na extração de compostos em matrizes complexas. Seu mecanismo primário se baseia na fixação de grupos funcionais do monômero funcional (MF) na rede polimérica que possui interações específicas com o analito de interesse (KUBO; OTSUKA, 2016). Para isso, o analito (molécula molde, MM) é misturado com os MF em uma solução, que resulta na formação de um complexo pré-polimerização (Figura 1). Este complexo deve ser bastante estável para que as ligações MM-MF permaneçam inalteradas durante a etapa seguinte de polimerização com um reagente de ligação cruzada. Com a formação da matriz polimérica sólida, a MM é extraída do polímero, resultando em cavidades tridimensionais com sítios específicos para esta molécula. Neste sentido, é importante que o MF possua muitos sítios disponíveis para interagir com a MM, sendo as ligações não covalentes, como as ligações de hidrogênio (ΔH= 5,0 a 20,0 kJ mol $^{-1}$), as mais adequadas para uma eficiente extração posterior (YE, 2015; MAYES e WHITCOMBE, 2005). Assim, quanto mais fortes as ligações e maior o número de sítios de complexação, mais estável será o complexo, o qual promoverá uma alta especificidade e seletividade de separação na cavidade polimérica.

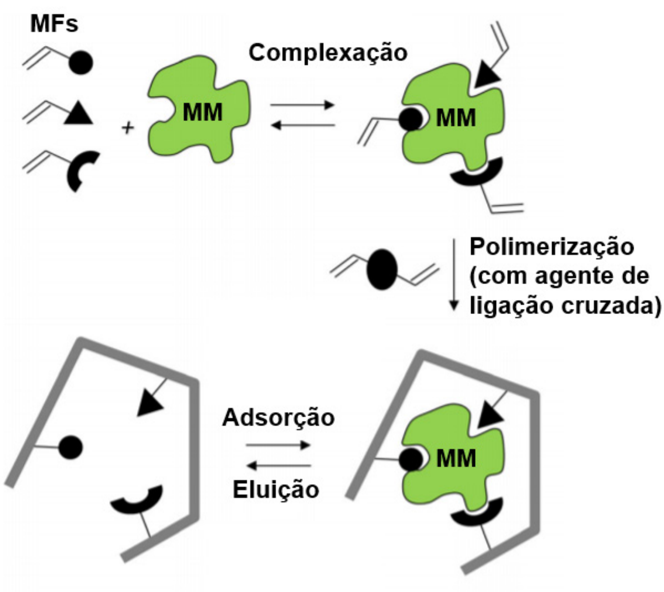


Figura 1 – Esquema genérico da síntese de MIP. Adaptado de Wan, Wagner e Rurack (2015).
MFs = monômeros funcionais, MM = molécula molde (analito de interesse).

Normalmente, para se estimar a proporção estequiométrica de MM:MF são utilizados métodos univariados, os quais sintetizam um MIP para cada proporção, seguido de todos os procedimentos envolvidos para obtenção das cavidades e capacidade adsortiva, tais como a remoção da MM via solvente, evaporação dos solventes e a realização dos ensaios de adsorção da MM. Isso resulta em grande número de sínteses com alto consumo de reagentes, além da obtenção de resultados indiretos que são susceptíveis a uma grande incidência de erros sistemáticos, já que existem muitas variáveis experimentais (SHAHAR; TAL; MANDLER, 2016).

Técnicas espectroscópicas para avaliação da proporção MM:MF, como ressonância magnética nuclear e infravermelho já foram bastante utilizadas por volta da década de 1990. Dentre essas técnicas, a titulação complexométrica com detecção espectrofotométrica no UV foi uma das primeiras empregadas para verificar a estequiometria de complexação de MM:MF (ANDERSSON e NICHOLLS, 1997; LI e ROW, 2018; SVENSON et al., 1998). Essa técnica consiste em titular uma alíquota de uma solução com concentração conhecida de MM (titulado) com uma solução de MF (titulante) e observar as variações nos espectros adquiridos após cada adição de alíquotas do titulante. O ponto final de equivalência é então estimado a partir da ausência de variação do espectro em um determinado comprimento de onda (LI; ROW, 2018; NICHOLLS *et al.*, 2001). Com os dados obtidos é possível estimar a constante de dissociação deste complexo, e, portanto, a estequiometria de formação (coordenação). Uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade de se avaliar também o tipo de solvente usado na solução, uma vez pode favorecer ou não as interações MM:MF (NICHOLLS *et al.*, 2001).

Entretanto, a estimativa do ponto de equivalência neste método tende a ser difícil, devido às diferentes absortividades molares do analito, titulante e complexo, ainda mais quando se trabalha com monômeros funcionais híbridos de características orgânico-inorgânicas, considerados o ideal para matrizes aquosas (DOURADO *et al.*, 2021). Desta forma, as técnicas quimiométricas podem ser uma importante ferramenta para a resolução dos mecanismos de equivalência de complexação com maior exatidão e confiabilidade.

Nesse contexto, esse presente trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade do complexo formado e a proporção molar entre a sacarina (SAC) e o MF híbrido por meio da titulação espectrofotométrica e da aplicação da resolução multivariada de curvas (MCR).

2 I MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Equipamentos

- Espectrofotômetro UV-Vis, modelo: Cary 8454, Agilent;
- Sistema Peltier com controle de temperatura (10 a 120 ºC) e agitação (40 a 1000 rpm), modelo 89090 A, Agilent;

- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, modelo LC-20 AD, composto por uma bomba de alta pressão, detector: PDA Flexar, alça de amostragem: 20 μL, software: Chromera 3.4.0 5712, Perkin Elmer;

- Cubeta de quartzo com tampa, volume 4,0 mL, Helma;

- Sistema reator com agitador em hélice, modelo Eurostar Werke digital, rotação (0 a 1200 rpm), IKA. Reator de vidro encamisado com capacidade de 500 mL e banho maria-criostato com recirculação, modelo 521 TD, Ethik technology.

- Agitador magnético (Modelo IKA-3581201);

- Banho de ultrassom (Ultra Cleaner 1450).

2.2 Reagentes químicos

Todos os reagentes utilizados nos procedimentos foram de grau analítico, da marca Sigma Aldrich. A MM e o MF estudado foram, respectivamente, SAC e o monômero-híbrido AMA-APTES, este último sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Dourado *et al*. (2021).

2.3 Titulação espectrofotométrica

2,0 mL da solução de 0,1 mmol·L^{-1} SAC em acetonitrila foi titulada com uma solução de 0,9 mmol·L^{-1} de AMA-APTES. Foi adicionado 2,0 mL da solução de sacarina em uma cubeta de quartzo adaptada no Sistema Peltier sob agitação constante de 1000 rpm. Primeiramente, se adquiriu o espectro apenas da solução de SAC em 230 nm e iniciou-se as adições consecutivas das alíquotas de titulante. A aquisição do espectro foi realizada após 90 s da adição da alíquota do titulante, como forma de garantir o estabelecimento do equilíbrio químico. Esse procedimento foi realizado para todas as alíquotas adicionadas e prosseguiu-se até atingir o ponto final da titulação.

2.4 Resolução multivariada de curvas (MCR)

Em plataforma Matlab R-2017b, a análise por MCR foi feita na interface MCR-ALS *toolbox* e os números de componentes estimado por SVD foi 3 para a titulação com AMA-APTES. A estimativa inicial dos espectros foi realizada pelo método *Pure* e foi imposta a restrição de não negatividade nos espectros.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Titulação espectrofotométrica de complexação

A titulação clássica com detecção espectrofotométrica no UV foi capaz de fornecer bons resultados que permitiram confirmar a formação do complexo entre MM e MF e ainda, verificar a proporção estequiométrica adequada a partir do ponto de equivalência

(SVENSON *et al.*, 1998). Assim, utilizamos a acetonitrila como solvente, por atender melhor aos requisitos do método em termos de solubilidade, por ser um solvente aprótico e apresentar um espectro com menor interferência de visualização das bandas dos reagentes envolvidos. Dentre os aspectos do solvente para complexação, a ausência de liberação protônica é o aspecto que mais contribui para a formação de complexo (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008).

As titulações foram conduzidas conforme o item 2.3 e a cada alíquota adicionada observou-se aumentos de absorbância na banda de 230 nm da SAC (Figura 2). Após estabilização desse sinal, as adições foram cessadas. Para a obtenção dos valores de absorbância em função da diluição da solução de SAC após cada adição de titulante, realizou-se a correção das absorbâncias pela equação 1.

$$A_{corrigida} = A \times \frac{V_{inicial} + V_{adicionado}}{V_{inicial}}$$

Equação 1. Correção da absorbância do produto em função do volume de titulante

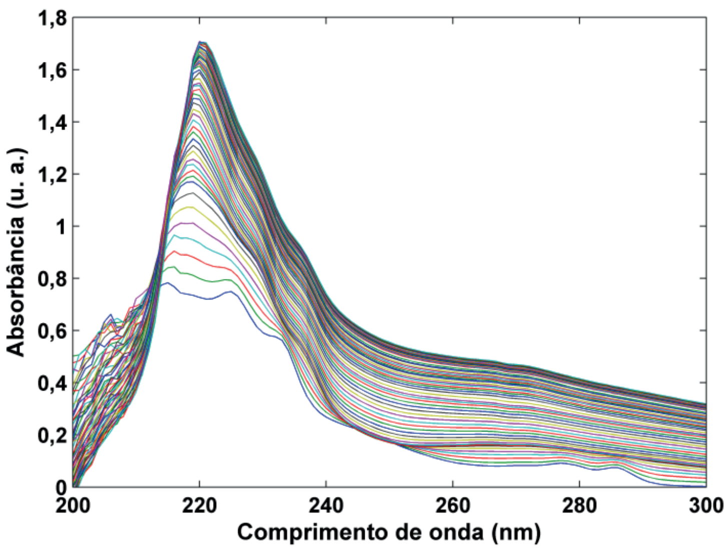


Figura 2. Espectros da titulação com AMA-APTES.

Com os dados de absorbância corrigidos para cada ponto, foi possível correlacionar com o número de mols de MF adicionado, obtendo-se a curva de titulação (Figura 3A). Para uma melhor visualização dos pontos finais, aplicou-se a primeira derivada (Figura 3B) e a segunda derivada (Figura 3C) onde foi possível identificar de forma mais precisa o ponto final. O ponto de inflexão forneceu uma regressão linear de y = 18,10 x – 96,55

e considerando y = 0, a proporção molar foi de 1,06 mol de SAC para 5,33 mol de AMA-APTES no último ponto de complexação. Assim, pode-se propor que a complexação ocorre em duas etapas, provavelmente em sítios distintos do monômero funcional, conforme podemos observar dois potenciais sítios de platô da isoterma de saturação (Fig. 3A) e nos resultados de primeira e segunda derivada.

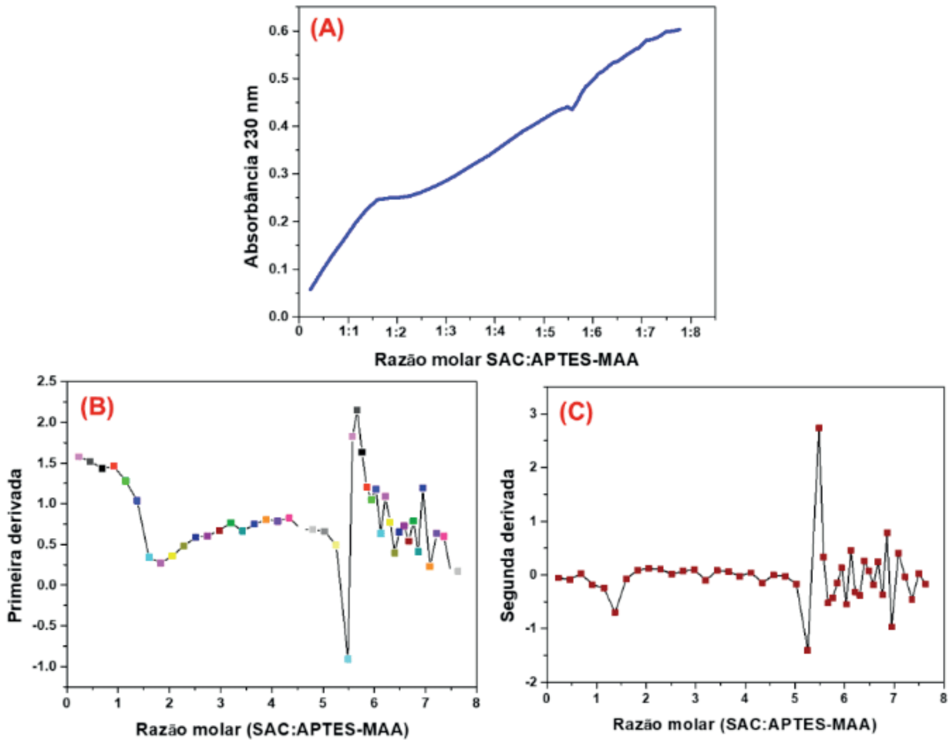


Figura 3. Curva de titulação da complexação entre a SAC e o AMA-APTES (A); (B) primeira derivada (ΔA/ ΔV) e (C) segunda derivada (Δ²pH/ΔV²) para determinação do PE da titulação da SAC com AMA-APTES.

Para a determinação das constantes de complexação (K_f) do produto formado, um gráfico de correlação (Figura 4) foi construído com o inverso do MF versus o inverso da concentração SAC:MF, obtendo-se uma correlação linear. A partir da equação linear gerada pode-se estimar o valor da constante de dissociação K_d (1l/K_f) através da inclinação da reta $\left(\frac{1}{y}\right)=b+K_{diss}\left(\frac{1}{x}\right)$, em que y = concentração do AMA-APTES e x = razão das concentrações entre APTES-MAA e SAC. Obteve-se uma relação linear de R^2 = 0,99, K_d = 0,21 e constante de formação K_f = 4,76.

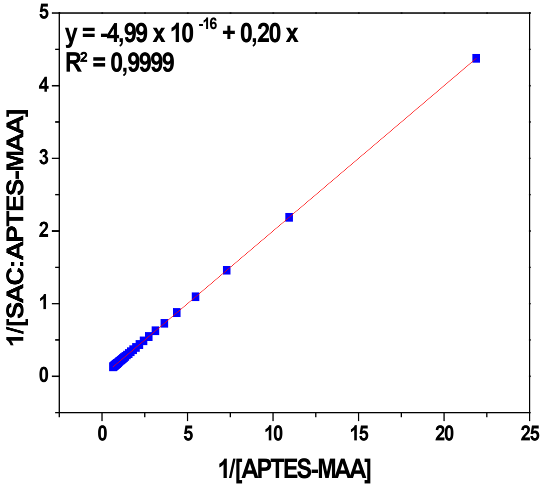


Figura 4. Regressão linear.

Como as três espécies químicas envolvidas no sistema em estudo possuem diferentes níveis de absorção no UV que poderiam interferir no resultado da titulação, foi empregada a técnica de MCR (resolução multivariada de curvas) para a identificação dos sinais analíticos responsáveis por cada componente na reação. Esse tipo de análise foi importante para verificar se houve interação e sobreposição de sinal na leitura de absorbância, que poderia levar a um resultado não fidedigno. A MCR é uma ferramenta quimiométrica de processamento de sinais analíticos que permite resolver mistura de sinais. Através de concentrações relativas, esses métodos recuperam os espectros puros presentes na matriz de sinais que podem ser atribuídos às espécies químicas envolvidas na reação. Assim, o modelo da MCR pode ser atribuído à equação 2 abaixo (JUAN; JAUMOT; TAULER, 2014):

$$\mathbf{D} = \mathbf{CS}^T$$

Equação 2. Modelo MCR.

Em que **D** é a resposta analítica do instrumento, **C** é a matriz de concentração relativa e **S** é a matriz de espectros puros. Dessa forma, considerando os três componentes (Figura 5), pode-se observar um decréscimo da concentração da componente da SAC, o que sugere diminuição de sua concentração no meio devido a sua complexação pelo AMA-APTES, que foi comprovada pelo aumento das componentes atribuídas ao complexo. Observam-se duas linhas de complexação, que puderam ser atribuídas a dois pontos de complexação que sugerem em seus máximos estequiométricos na faixa de 1:2 - 1:8.

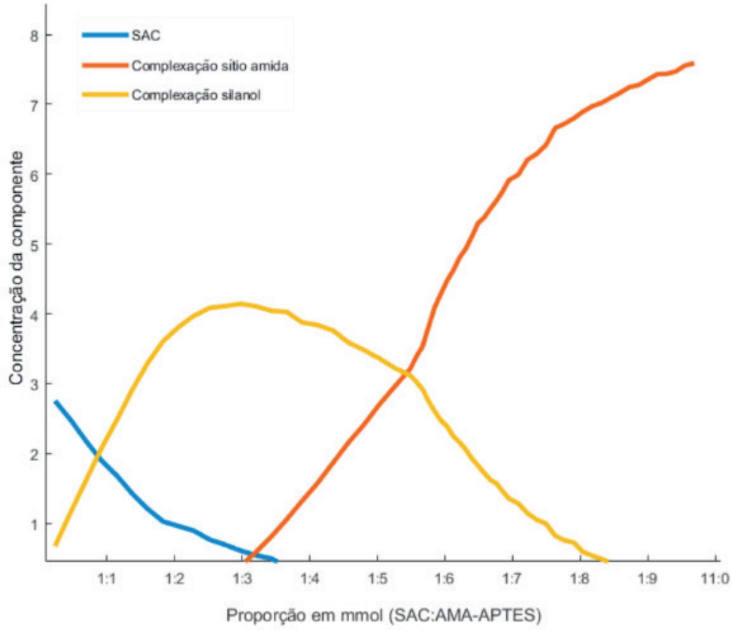


Figura 5. Perfis de concentração recuperados por MCR das três componentes estimadas.

Assim, esses dados indicam que a complexação pode ocorrer em duas etapas e dois sítios do MF, um referente ao grupo silanol e outro referente ao nitrogênio da amida, ilustrados na Figura 6, em que é possível visualizar os potenciais sítios de complexação. O ponto de intersecção entre as duas curvas referente às concentrações do complexo uma faixa de proporção MM-MF para se empregar na síntese do MIP e coincide com o ponto encontrado pela segunda derivada.

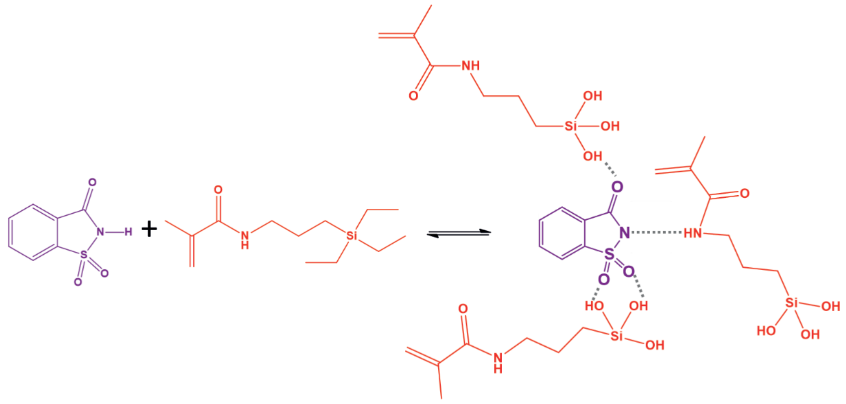


Figura 6. Indicação dos sítios de interação entre **SAC** e **AMA-APTES**.

Dessa forma, considerando os máximos estequiométricos obtidos, o polímero poderá ser sintetizado na faixa de 1:2 a 1:8, sendo o recomendado que a proporção seja um pouco maior do que a mínima, para que a reação ocorra de forma mais rápida e efetiva. Esses dados estão de acordo com a maioria dos trabalhos de síntese de MIP, onde o excesso de MF em comparação com a MM é o mais empregado.

4 | CONCLUSÕES

A titulação espectroscópica foi eficiente na avaliação do complexo pré-polimerização SAC-AMA-APTES, visto que possibilitou a determinação da estimativa de proporção molar e constante de formação de complexo, sugerindo favorável a complexação. Com a aplicação do MCR aos dados espectrofotométricos, verificou-se que os resultados foram similares, podendo então ser usada como ferramenta mais simples e eficaz para identificar o ponto de equivalência de complexação da SAC e reduzir os erros de subjetividade durante a inspeção visual e atribuição de regiões lineares do método convencional. Além disto, o MCR foi capaz de distinguir diferentes concentrações relativas com relação ao complexo formado, que permitiu visualizar uma possível complexação em etapas. Esta interpretação atribui um valor significativo para esta técnica, de modo a contribuir no desenvolvimento da ciência dos materiais impressos. Dessa forma, este trabalho apresentou uma ferramenta simples e de fácil aplicação preliminar à síntese dos MIPs, que reduz o tempo de bancada e consumo de reagentes.

REFERÊNCIAS

ANDERSSON, H. S.; NICHOLLS, I. A. **Spectroscopic Evaluation of Molecular Imprinting Polymerization Systems**. *Bioorganic Chemistry*, v. 25, n. 3, p. 203-211, jun. 1997. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1006/bioo.1997.1067.

DOURADO, C. S. *et al*. **Determinação espectrofotométrica de ciclamato em águas superficiais mediante extração assistida por ultrassom e posterior derivatização química**. *In*: VOIGT, C. L. (org.). *Elementos de Química*. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019. cap. 4, p. 33-39.

DOURADO, C. S. *et al*. **Synthesis and evaluation of hybrid molecularly imprinted polymers for selective extraction of saccharin in aqueous medium**. *Journal Of Polymer Research*, v. 28, n. 2, p. 1-15, 11 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s10965-020-02402-z.

FIGUEIREDO, E.C.; DIAS, A.C.B.; ARRUDA, M. A. Zezzi. **Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos.** *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 44, n. 3, p. 361-375, set. 2008. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s1516-93322008000300005.

JUAN, A.; JAUMOT, J.; TAULER, R. **Multivariate Curve Resolution (MCR). Solving the mixture analysis problem**. *Anal. Methods*, v. 6, n. 14, p. 4964-4976, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c4ay00571f.

KUBO, T.; OTSUKA, K. **Recent progress for the selective pharmaceutical analyses using molecularly imprinted adsorbents and their related techniques: a review**. *Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis*, v. 130, n. 6, p. 68-80, out. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2016.05.044.

LI, G.; ROW, K. H. **Recent Applications of Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) on Micro-extraction Techniques**. *Separation & Purification Reviews*, v. 47, n. 1, p. 1-18, 12 abr. 2017. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2017.1315823

MAYES, A.; WHITCOMBE, M. **Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 57, n. 12, p. 1742-1778, 6 dez. 2005. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2005.07.011.

MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **IT LABV 265: Quantificação de Edulcorantes (sacarina, ciclamato, aspartame e acessulfame de K) em Bebidas por CLAE**. Goiás: 2013. 6 p.

NICHOLLS, I. A. *et al*. **Can we rationally design molecularly imprinted polymers?** *Analytica Chimica Acta*, v. 435, n. 1, p. 9-18, maio 2001. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670(01)00932-1.

SANG, Z. *et al*. **Evaluating the environmental impact of artificial sweeteners: a study of their distributions, photodegradation and toxicities**. *Water Research*, v. 52, p. 260-274, abr. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.002.

SHAHAR, T.; TAL, N.; MANDLER, D. **Molecularly imprinted polymer particles: formation, characterization and application**. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 495, p. 11-19, abr. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.027

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. **Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais**. *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 216-219, nov. 2010. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000100037.

SPIVAK, D. **Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 57, n. 12, p. 1779-1794, 6 dez. 2005. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2005.07.012.

SPOELSTRA, J.; SCHIFF, S. L.; BROWN, S. J. **Artificial Sweeteners in a Large Canadian River Reflect Human Consumption in the Watershed**. *Plos One*, v. 8, n. 12, p. e82706, 11 dez. 2013. Public Library of Science (PLoS). http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0082706.

SVENSON, J. *et al*. **Spectroscopic studies of the molecular imprinting self-assembly process**. *Journal Of Molecular Recognition*, v. 11, n. 1-6, p. 83-86, dez. 1998.

SZATKOWSKA, P. *et al*. **Molecularly Imprinted Polymers' Applications: a short review**. *Mini-Reviews In Organic Chemistry*, v. 10, n. 4, p. 400-408, 31 dez. 2013. Bentham Science Publishers Ltd.. http://dx.doi.org/10.2174/1570193x11310030016.

WAN, W.; WAGNER, S.; RURACK, K. **Fluorescent monomers: "bricks" that make a molecularly imprinted polymer "bright"**. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, v. 408, n. 7, p. 1753-1771, 27 nov. 2015. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s00216-015-9174-4.

YE, L. **Synthetic Strategies in Molecular Imprinting**. *Molecularly Imprinted Polymers In Biotechnology*, p. 1-24, 2015. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/10_2015_313.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DE USO DE FIBRAS DA AMAZÔNIA PARA REFORÇO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 15/05/2021

Syme Regina Souza Queiroz
Instituto Federal do Pará
Belém – Pará
https://orcid.org/0000-0002-1594-5563

José Maria Braga Pinto
Instituto Federal do Pará
Belém – Pará
http://lattes.cnpq.br/7538623816010352

Vanessa Maria Yae do Rosario Taketa
Instituto Federal do Pará
Belém - Pará
http://lattes.cnpq.br/9965412355321869

Nilton Cesar Almeida Queiroz
Instituto Federal do Pará
Belém – Pará
http://lattes.cnpq.br/3210893448836319

Emerson Rodrigues Bastos Junior
Universidade Federal Rural da Amazônia
Belém - Pará
http://lattes.cnpq.br/7273047201780372

Vera Lúcia Dias da Silva
Instituto Federal do Pará
Belém - Pará
http://lattes.cnpq.br/8224172833333434

RESUMO: O uso de fibras vegetais em compósitos de matriz poliéster tem apresentado resultados interessantes em suas propriedades mecânicas. As fibras de timbó-açu (*Heteropsis jenmanii*) e juta (*Corchorus capsular*) com 5 mm de comprimento foram distribuídas aleatoriamente por moldagem manual a temperatura ambiente na proporção de 6% em relação a resina poliéster e tururi (*Manicaria saccifera*) em sua forma natural em tecido. As fibras foram analisadas segundo a sua morfologia, densidade e índice de cristalinidade, enquanto nos compósitos avaliou-se a resistência à flexão em três pontos. O compósito elaborado com fibra de juta apresentou resistência mecânica superior aos demais devido à forte adesão interfacial entre fibra/matriz.
PALAVRAS - CHAVE: Fibras vegetais, reforço, compósitos.

EVALUATION OF THE USE OF AMAZON FIBERS FOR REINFORCEMENT IN POLYESTER MATRIX COMPOSITES

ABSTRACT: The use of vegetable fibers in polyester matrix composites has presented interesting results in its mechanical properties. The timbó-açu fibers (*Heteropsis jenmanii*) and juta (*Corchorus capsular*) with long 5 mm were randomly distributed by manual molding at room temperature in the proportion of 6% relative to polyester resin and tururi (*Manicaria saccifera*) in their natural form in cloth. The fibers were analyzed according to their morphology, density and crystallinity index, while in the composites the resistance to flexion was evaluated in three points. The composite made from jute fiber presented superior mechanical resistance to the others due to the strong interfacial adhesion between fiber/matrix.
KEYWORDS: Vegetable fibers, reinforcement, composites.

1 I INTRODUÇÃO

As fibras naturais têm sido tema de diversos estudos por parte da comunidade científica devido as suas particularidades morfológicas, resistência mecânica e não abrasividade, que as possibilitam de serem utilizadas em compósitos estruturais em diferentes setores industriais como na construção civil, automobilística, aeronáutica, dentre outras. Elas também são vistas como alternativas em substituição as fibras sintéticas tradicionais, como a de vidro, pela minimização de impactos ambientais gerados durante seu processamento e de descarte por serem de fontes renováveis e de baixo custo [7,15].

As fibras vegetais típicas da Amazônia como timbó-açu (*Heteropsis jenmanii*), juta (*Corchorus capsular*) e tururi (*Manicaria saccifera*) são amplamente utilizadas em artesanatos no estado do Pará gerando emprego e renda através do desenvolvimento de artefatos de moda na produção de sacolas, cintos e bolsas. Numa visão tecnológica, são também usadas na fabricação de cordas, barbantes, sacarias e na indústria automobilística para produção de componentes para bancos, revestimento de automóveis dentre outros [9,16].

O poliéster é um tipo de resina muito utilizada pela sua fácil obtenção no mercado e baixo custo. Além disso é de simples processabilidade e pode ser manuseado a temperatura ambiente, apresenta boas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, facilidade de coloração e modificações para necessidades mais específicas, caso seja necessário [4,18].

Um dos maiores interesses no desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais é contribuir para a sustentabilidade, ocupando assim, um espaço muito amplo para pesquisas no que condiz à benefícios gerados ao meio ambiente, pois suas fontes são de fácil cultivo e o Brasil é um potencial dessa matéria prima pela sua biodiversidade, principalmente na Amazônia, onde encontra-se uma vasta gama de espécies de árvores já reconhecidas e catalogadas, o que facilita muito seu uso em aplicações tecnológicas. Porém, existem desafios técnicos referentes a certas variáveis de processo como a compatibilidade entre fibra/matriz, temperatura de processamento e absorção de umidade para obtenção de compósitos na área da engenharia de materiais.

O objetivo da presente pesquisa é avaliar o uso das fibras de timbó-açu, juta e tururi na produção de compósitos de matriz poliéster insaturada em produtos com agregação de valor na área tecnológica e do design através da caracterização física-mecânicas desses compósitos.

2 I EXPERIMENTAL

As fibras utilizadas foram adquiridas na cidade de Belém do Pará e armazenadas em sacos plásticos com fecho. Os diâmetros médios das fibras foram obtidos a partir de 100 amostras de cada fibra em um estereomicroscópio óptico Zeiss Stemi 508 da Carl Zeiss com ampliação de até 50X. A massa específica, em triplicata, das fibras cortadas com

20 mm de comprimento e secas em estufa a 70⁰C até variação de 0,1% da massa seca, foi obtida por picnometria de acordo com a norma ASTM D 854:2014, após 24 horas de imersão em água destilada a 25⁰C ± 1 [1]. As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da TESCAN Vega 3.LM e uma análise prévia de alguns dos seus constituintes químicos em um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) do SHIMADZU, o qual permite identificar a composição da amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem. Foram realizadas análises por difração de raios-X (DRX), para a obtenção dos difratogramas das fibras naturais. O difratômetro usado foi da BRUKER D2 PHASER, com tubo de cobre (λ=1,5406Å) e ângulo 2θ:5-75°. A identificação de fases foi feita usando o software HighScore Plus da Panalytical e a base de dados PDF: Powder Diffaction File. A resina comercial de poliéster cristal foi a tereftálica curada a temperatura ambiente com peróxido de metil-etil-cetona (MEK) a 0,33% v/v em relação a resina, comprada na região metropolitana de Belém/Pa. As fibras de juta e timbó-açu foram distribuídas aleatoriamente e as de tururi na sua forma natural em tecido com gramatura média de 0,202 g/cm² por moldagem a compressão com o auxílio de um laminador manual a temperatura ambiente. As fibras foram cortadas com 5 mm de comprimento e mantido constante a quantidade de 6% de fibras em volume em relação a resina poliéster e homogeneizadas com a ajuda de um bastão de vidro até ponto de gel e transferidas para moldes de silicone de acordo com a norma ASTM D-638-90 [3]. Os compósitos foram desmoldados após quatro dias de cura e submetidos à ensaios mecânicos. Os testes de resistência à flexão (σ) em três pontos com 30 kN de célula de carga, velocidade de 1,36 mm/min e afastamento entre os suportes de 51,2 mm foram realizados em máquina de ensaio universal AROTEC - Modelo WDW 100E de acordo com a norma da ASTM D 790 [2].

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do diâmetro médio e massa específica de cada fibra estão apresentados na Tabela 1.

Fibras	Timbó-açu	Juta	Tururi
Diâmetro (mm)	0,78 ±0,157	0,82 ±0,049	0,21 ±0,056
Massa específica (g/cm^3)	1,55 ±0,02	1,26 ±0,06	0,97 ±0,06

Tabela 1 - Diâmetro médio e massa específica das fibras.

A Fig. 1 mostra uma imagem selecionada aleatoriamente, dentre as 100 analisadas, das fibras de juta, timbó-açu e tururi para elucidar suas dimensões e morfologia, neste trabalho.

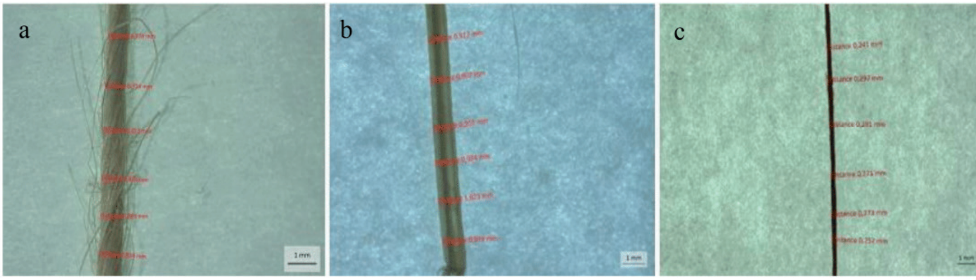


Figura 1 - Imagens dos diâmetros das fibras: (a) juta, (b) timbó-açu e (c) tururi obtidas por meio do estereomicroscópio.

As propriedades mecânicas das fibras naturais apresentam grande variações as quais, algumas dessas dependem de fatores como as irregularidades e diâmetro das fibras associados a pontos de falhas e defeitos. Tomczak e colaboradores observaram variações na que a resistência à tração e o módulo de elasticidade das fibras com a variação de seus diâmetros e comprimentos [5,8,10,20]. Os resultados da média das massas específicas estão dentro da faixa de valores considerados por Spinacé e colaboradores da ordem de 1,100 a 1,500 g/cm^3 para serem usadas como reforço de polímeros [6,19]. Esses valores diferem devido combinações de caracteres anatômicos, físicos e químicos, fortemente influenciados por vários fatores como, espessura da parede celular, quantidade de vasos, dimensões das fibras, teor de extrativos, origem, entre outros. A Tabela 2 mostra uma análise prévia de alguns constituintes químicos nas fibras a partir do equipamento EDS. Elementos presentes no material como C, O, Na, Mg, Si, P, K, Ca e Ti foram encontrados e são comuns em fibras naturais, os quais variam entre as espécies, inclusive na parede celular da mesma fibra.

Fibras	Elementos (%)										
Elementos	C	O	Mg	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Al	Total
Timbó-açu	60,33	39,17	-	-	-	-	O,23	0,14	0,05	-	-	99,92
Juta	58,93	39,87	0,05	0,28	-	-	0,08	0,34	-	0,27	0,17	99,99
Tururi	68,40	29,68	0,24	0,14	0,24	0,29	0,53	0,44	-	-	0,06	100,00

Tabela 2 – Análise prévia da composição química de alguns constituintes por EDS das fibras.

A Fig. 2 mostra os difratogramas das fibras em estudo, as quais apresentaram fases amorfas e eventualmente fases cristalinas e a Tabela 3 mostra o índice de cristalinidade das fibras (Icr) calculado segundo a equação (1):

$$Ic = \frac{I(002) - I(am)}{I(002)} \qquad (Eq.\ 1)$$

Onde I (002) é a intensidade correspondente ao pico do material cristalino (2θ = 22,8°) e I(am) corresponde à intensidade da banda referente ao material amorfo (2θ = 18°). A formação do pico em 22^0, corresponde a presença de celulose nas fibras, além de que alguns halos são referentes a parte amorfa características de microfibrilas (hemicelulose e lignina). Em análise futura, através da espectroscopia no infravermelho será possível elucidar as bandas características dos componentes das fibras: celulose, hemicelulose e lignina. De acordo com a Tabela 3, as fibras de juta mostraram Icr de 56%, superior as de tururi e timbó-açu, apresentando fases cristalinas com picos bem definidos não identificados neste estudo, já as de tururi obteve-se menor Icr de 33%. As variações das resistências mecânicas das fibras estão relacionadas diretamente com o índice de cristalinidade, ou seja, com a quantidade de celulose presente nas fibras uma vez que a celulose é o único componente presente na fibra que se cristaliza [11,12].

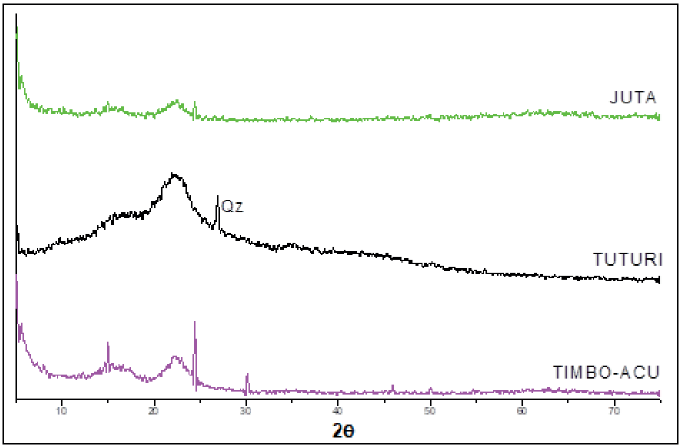


Figura 2 - Difratogramas das fibras naturais, mostrando fases amorfas e cristalinas.

Fibra	Fase Amorfa	Fase cristalina	I_{cr} (%)
Tururi	Amorfo	Quartzo	33
Timbo-açu	Amorfo	Fases não identificadas.	49
Juta	Amorfo	Fases não identificadas.	56

Tabela 3 - Índice de cristalinidade das fibras vegetais (Icr).

A Fig. 3 (a-f) apresenta as micrografias obtidas por MEV da superfície longitudinal e transversal das fibras "*in natura*", ou seja, sem tratamento químico. As micrografias revelam fibras de jutas longas contínuas com morfologia mais lisa e regular em sua superfície; timbó-açu descontínuas, forma homogênea com diferentes tamanhos e de tururi escamosas e irregulares. Observa-se ainda, que de modo geral, as fibras apresentaram impurezas na superfície provenientes provavelmente do seu beneficiamento e/ou armazenamento. Esses resíduos podem ter causados uma redução na adesão fibra/matriz, prejudicando assim sua resistência mecânica, principalmente no compósito com a fibra de tururi [9,17].

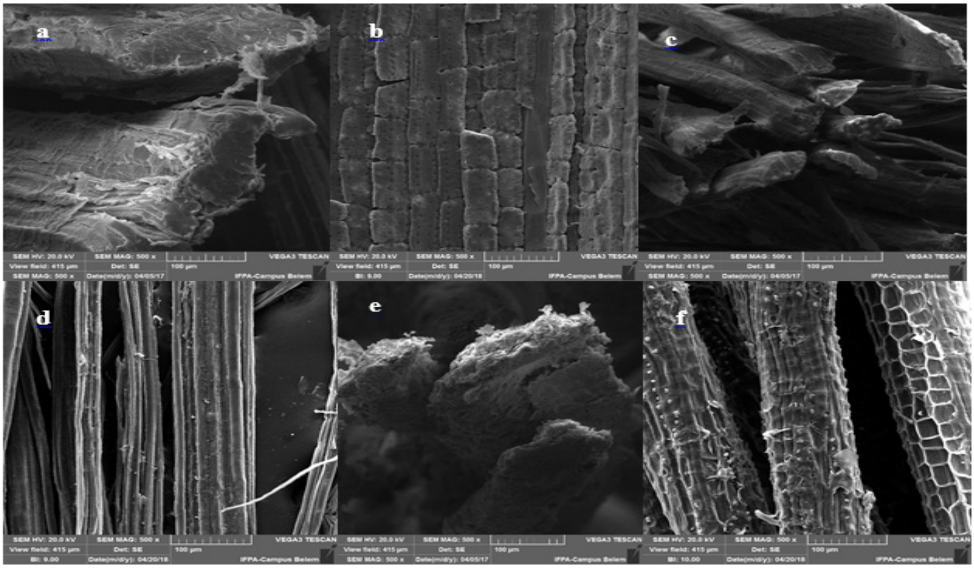


Figura 3 - MEV das seções transversal e longitudinal das fibras, respectivamente: (a, b) timbó-açu, (c, d) juta e (e, f) tururi.

As imagens obtidas dos compósitos com as fibras naturais em matriz de resina poliéster são apresentados na Fig. 4 (a-c). A Figura mostra os fractogramas da zona de fratura dos compósitos poliméricos após os ensaios de resistência à flexão. Na Fig. 4 (a) observa-se uma fraca adesão entre fibra timbó-açu/matriz apresentando vazios em sua interface, resultando em uma resistência à flexão (σ) de σ = 43,75 MPa; (b) fibras de juta completamente envolvidas pela matriz e σ = 98,99 MPa; (c) cavidades e rasgamento das fibras de tururi durante o ensaio resultando em uma tensão inferior as demais de σ = 33,5 MPa. O resultado do ensaio à flexão para a resina poliéster alcançou o valor de 45,02 MPa [13,14,16].



Figura 4 - MEV dos compósitos de resina de poliéster com fibras (a) timbó-açu; (b) juta e (c) tururi.

4 I CONCLUSÕES

A fraca adesão das fibras de tururi na matriz poliéster em comparação as fibras de timbó-açu e juta pode estar relacionada ao tipo de produção dos compósitos, ou seja, conformados na forma natural de seus tecidos provocando uma incompleta molhabilidade da resina sobre os mesmos a partir de 6% de fibra em relação a resina, observando assim, formação de bolhas de ar presas. O melhor desempenho mecânico obtido com compósitos de fibras de juta associa-se a uma superfície mais lisa e homogênea de suas fibras favorecendo, assim, uma melhor interação fibra/matriz e, portanto, uma boa transferência de energia de ruptura da matriz à fibra em regiões de alta tensão, bem como um índice de cristalinidade superior às demais. A resistência a flexão do compósito com juta provocou um aumento significativo na resina poliéster sem reforço, portanto, o uso do compósito na área tecnológica e do design torna-se promissor.

REFERÊNCIAS

[1] American Society for Testing and Materials. ASTM D 854. **Standard Test Method for Especific Gravity of Soil by Water Pycnometer**. Philadelphia, 2014.

[2] American Society for Testing and Materials. ASTM D 790. **Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical insulating Materials**. West Conshohocken, 2017.

[3] American Society for Testing and Materials. ASTM D 638. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. Philadelphia, 2014.

[4] BALEY, C. *et all*. **Influence of Chemical treatmentes on surface properties and adhesion of flax fibre-polyester resin.** *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37, 1626-1637. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X05003969. Acesso em: 04. fevereiro. 2019.

[5] FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P. **Progress report on natural fiber reinforced composites**. Macromolecular Material Engineering. 2014; v.299: 9-26.

[6] JOHN, M. J.; THOMAS, S. **Biofibers and biocomposites**. Carbohydr Polym. 2008; v.71: 343-364.

[7] JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. **Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1999, 13, 6-141. Disponível em: https://www.revistapolimeros.org.br/article/10.1590/S0104-14282010005000034/pdf/polimeros-20-3-194.pdf. Acesso em: 14. março.2019

[8] MACHADO, G. M. H.; TEIXEIRA, J.V.U. ; PRAXEDES, F. M; SILVA, V. L. D. da; QUEIROZ, S. R. S. **Use of amazona fibers as reinforcement in polymerer matrix composite**. XV Brazilian MRS Meeting. Campinas – SP. 2016.

[9] MONTEIRO, A. S.; RAMOS, J. B. **Fibra de tururi (manicaria saccifera gaertn): processo de extração, beneficiamento e sua aplicabilidade em artigos têxteis**. 2º Congresso Científico Têxtil e de Moda, v.1, n.2. São Paulo, São Paulo. 2014.

[10] NETO, F. Levy. **Compósitos Estruturais**: Ciência e Tecnologia. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 2012.

[11] OLIVEIRA, A. K. F.; ALMEIDA, J. R. M. D'. **Ecopiso de fibra de tururi e resina de mamona: Ensaio de Resistência à Abrasão e Análise da Morfologia utilizando MEV**. 11º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Designe, v.1, n.4. Gramado- Rio Grande do Sul. 2014.

[12] PICKERING, K.L.; EFENDY, M.A.; LE, T.M. **A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance**. Composites Part A: Applied Science Manufacturing. 2016; v.83: 98-112.

[13] PINTO, J. M. B.; QUEIROZ, S. R. S.; FUJIYAMA, R. **Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos com reforço em fibra vegetal da amazônia: resistência à tração e flexão**. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal-RN. ISBN 978-85-93068-02-7. 2016.

[14] PORRAS, A.; MARANON, A.; ASHCROFT, A. **Characterization of a novel natural celulose fabric from *Manicaria saccifera* palm as possible reinforcement of composite materials**. Disponível em: Journal homepage: www.elsevier.com/locate/compositesb. 2015, pgs 66-73. Acesso em 04. fevereiro.2017.

[15] QUEIROZ, S. R. S. *et all.* **A influência da fita adesiva utilizada no stub na spectroscopia de energia dispersiva de fibras naturais da Amazônia.** Anais do 61º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado,Rio Grande do Sul, 2017, Vol. 61, 55. Disponível em: http://www.metallum.com.br/61cbc/anais/PDF/01-037.pdf.

[16] ROSÁRIO, F. *et all.* **Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 2011, Vol. 21, 2, 90-97. ISSN: 0104-1428 versão *on line.* Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282011000200004. Acesso em: 12. fevereiro.2019.

[17] SEYAM, A. F. M.; MONTEIRO, A. S.; MIDANI, M.; RAMOS, J. B. **Effect of structural parameters on the tensile properties of multilayer 3D composites from Tururi palm tree (*Manicaria saccifera* Gaertn) fibrous material**. Disponível em: Journal homepage: www.elsevier.com/locate/compositesb. 2017, pgs. 17-26.

[18] SILVA, S. H. da; FRAXE, T. J. P. **Processo produtivo da juta e malva na perspectiva do desenvolvimento sustentável**. II Seminário Internacional de Ciências do Ambiente e Sustentabilidade na Amazônia, Manaus: EDUA. 2012(2). ISSN: 2178-3500. Pgs. 163-182.

[19] SPINACÉ, M. A. S. *et all*. **Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal × curauá.** *Polímeros*, 2011, v.21, n.3, 68-174. ISSN: 0104-1428. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104- 14282011000300003&script=sci_arttext. Acesso em: 04. fevereiro. 2019.

[20] TOMCZAK, F. *et all*. **Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers.** *Composites: Part A*, 2007, 38, 2227–2236. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X07001017. Acesso em: 04. fevereiro. 2019.

CAPÍTULO 5

AÇÃO INIBIDORA DA CAFEÍNA CONTRA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO SAE 1020 EM MEIO DE CLORETO DE SÓDIO

Data de aceite: 01/06/2021

Diene de Barros Ferreira
Universidade Federal da Fronteira Sul
Laranjeiras do Sul -Paraná

Felipe Staciaki da Luz
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava - Paraná

Gideã Taques Tractz
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava - Paraná

Guilherme Arielo Rodrigues Maia
Universidade Estadual de Londrina,
Departamento de Química
Londrina – Paraná

Letícia Fernanda Gonçalves Larsson
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava - Paraná

Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava - Paraná

Everson do Prado Banczek
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava - Paraná

RESUMO: Compostos orgânicos com heteroátomos apresentam a característica de inibição da corrosão, formando uma película protetora. Apesar desses compostos apresentarem boa eficiência a maioria dos inibidores de corrosão são sintéticos, os quais são prejudiciais ao meio ambiente. Nesse trabalho foi avaliada a proteção da corrosão do aço carbono SAE 1020, promovida por um inibidor natural, a cafeína, nas concentrações de 0,1; 0,01; 0,001 e 0,0001 $mol.L^{-1}$. Para comparação foi utilizado o benzotriazol BTAH 0,01 $mol.L^{-1}$, como um inibidor tradicional. A resposta eletroquímica foi determinada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica anódica. Os ensaios de corrosão foram realizados em cloreto de sódio 0,5 $mol.L^{-1}$. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar a inibição da corrosão do aço carbono utilizando a cafeína. Os resultados demonstraram que a cafeína pode ser empregada como inibidor de corrosão do aço carbono.

PALAVRAS - CHAVE: Inibidores de corrosão; química verde; eletroquímica.

ABSTRACT: Organic compounds with hetero atoms have the characteristic of corrosion inhibiting, forming a protective film. Although these compounds have good efficiency, most corrosion inhibitors are synthetic, which are harmful to the environment. In this work, the corrosion protection of SAE 1020 carbon steel was evaluated, promoted by a natural inhibitor, caffeine, in concentrations of 0.1; 0.01; 0.001 and 0.0001 $mol.L^{-1}$. For comparison, benzotriazole BTAH 0.01 $mol.L^{-1}$ was used as a traditional inhibitor. The electrochemical response was determined by measurements of electrochemical impedance spectroscopy and anodic potentiodynamic polarization. The corrosion tests were performed in sodium chloride 0.5 $mol.L^{-1}$. In this context, the

objective of this work was to study the corrosion inhibition of carbon steel using caffeine. The results showed that caffeine can be used as a corrosion inhibitor for carbon steel.
KEYWORDS: Corrosion inhibitors; green chemistry; electrochemistry.

1 I INTRODUÇÃO

Corrosão é deterioração de um corpo sólido por meio de uma reação química ou eletroquímica com o meio (FURTADO et al, 1981). Esses processos não deixam de ocorrer, porém, podem ser controlados por meio de medidas como tratamentos de superfície, proteção anódica ou catódica e adição de inibidores de corrosão (SOLTANI et al, 2012; GENTIL, 2003). Controlar a corrosão significa controlar a reação entre o metal e o meio, de forma que suas propriedades físicas e mecânicas não sejam afetadas durante o seu tempo de vida útil (GROSSER, 2008).

O aço carbono é uma importante liga utilizada em grande demanda de aplicações, devido a seu baixo custo e suas propriedades (ROCHA et al, 2014, SOUZA et al, 2014). Consiste na sua composição ferro e carbono, amplamente utilizada em peças, máquinas, automóveis eletrodomésticos em diversos setores de escala industrial (GENTIL, 2013; VIOMAR, et al, 2004). Contudo a utilização dessa liga metálica se torna limitada, pertinente a sua propensão a processos corrosivos, assim se é necessário o uso de métodos que impeçam esse efeito (SANTOS, et al, 2016).

O uso de inibidores, geralmente orgânicos, caracteriza-se em um dos métodos de grande interesse, já que funcionam como películas protetoras, devido a presença de grupos funcionais contendo heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, que interferem na ação eletroquímica inibindo a corrosão (ROSSI et al, 2007; SOLTANI et al, 2012; PEREIRA et al, 2012).

A ligação pode ser formada a partir do par de elétrons dos átomos doadores, com a superfície do metal, promovendo a absorção, a intensidade dependera da densidade eletrônica sobre o átomo doador e da polarização do grupo, reduzindo assim o processo corrosivo (TORRES, et al, 2016). O uso de inibidores são uma forma de evitar o problema da corrosão com vantagens econômicas, sendo capaz de afetar as reações anódicas ou catódicas ou ambas e de acordo com a situação, e podem ser classificados como inibidores de corrosão catódicos anódicas ou mistos (GROSSER, F. N. 2018).

Apesar de apresentar grande eficiência na inibição das reações que ocasionam processos corrosivos, a maioria desses compostos é de origem petrolífera apresentando efeitos indesejáveis. Com o advento de discussões acerca da sustentabilidade dos processos, faz-se necessário repensar o uso de compostos não renováveis (SPIRO e STIGLIANI, 2009).

O efeito negativo desses inibidores não afeta somente organismos vivos, mas acaba sendo prejudicial ao ambiente, trazendo consequências muitas vezes irreversíveis

ao ecossistema afetado, com isso o desenvolvimento de inibidores que não agridam o meio ambiente se faz necessário (SANTOS et al, 2016).

Li (2012) utilizou extrato de bambu para inibir as reações de corrosão do aço em HCl e H_2SO_4, obtendo eficiência de até 79% em H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}. Pereira (2012) utilizou extrato de casca de alho para a inibição da corrosão do aço carbono em HCl, obtendo eficiência de até 90%.

Rocha (2014) fez uso de extrato aquoso de manga e casca de laranja como inibidor verde, em aço carbono em solução de ácido clorídrico, alcançando eficiência 96%. O extrato de café foi estudado por Vasconcelos (2011) e apresentou até 88% de eficiência em HCl. Torres (2016) utilizou extrato de semente de mamão papaia para inibição da corrosão do aço carbono, em meio de ácido clorídrico, apresentando eficiência de 93%.

Ochoa (2013) obteve uma eficiência de 98%, utilizando amido de mandioca como um inibidor sustentável. Extrato de *Phyllantus amarus* foi utilizado para a inibição das reações de corrosão do alumínio em meio básico e os autores obtiveram um máximo de 76% de eficiência de inibição em uma porcentagem de 20% de extrato (LI et al, 2012; PEREIRA et al, 2012; ROCHA et al, 2014; VASCONCELOS et al, 2011; OCHOA et al, 2013; ABIOLA e OTAIGBE, 2009).

Alguns trabalhos investigaram o uso da cafeína contra a corrosão de diferentes substratos metálicos com vantagens de inibição da corrosão para o zinco, cobre e aço carbono (GROSSER, F. N. 2008; SILVA et al, 2002, MACHADO, T. F. et al, 2005; FORNAZARI, M. S. et al, 2006).

O objetivo desse trabalho foi estudar o uso de cafeína como inibidor da corrosão do aço carbono (SAE 1020), visando a substituição dos inibidores orgânicos de origem petrolífera por produtos naturais.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação dos substratos metálicos

Os substratos metálicos foram amostras de aço carbono (SAE 1020) disponíveis no laboratório do Grupo de Pesquisas em Eletroquímica – GPEL®, preparadas por meio de lixamento com lixas de SiC de granulometrias #320, #400, #600 e #1200.

A composição química das amostras de aço foi obtida por meio de fluorescência de raios-X, em um equipamento portátil OXFORD XMET 7500, disponível no GPEL®.

Eletrólitos

Foi utilizada uma solução de NaCl 0,5 molL^{-1} como eletrólito para a realização dos ensaios de corrosão e para a determinação do comportamento eletroquímico do metal base sem a presença de cafeína.

Para a avaliação da inibição da cafeína uma solução de NaCl de 0,5 mol.L^{-1} foi utilizada como solvente para a preparação das soluções inibidoras nas concentrações: 0,1,

0,01, 0,001 e 0,0001 $molL^{-1}$.

Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados em um potenciostato da GAMRY em uma célula de três eletrodos, constituída de um eletrodo de trabalho de aço carbono (SAE 1020); eletrodo de referência de prata cloreto de prata e contra eletrodo de platina de grande área superficial.

Potencial de circuito aberto (PCA): o potencial de circuito aberto foi monitorado por, no mínimo, 2 horas anteriormente à realização dos demais ensaios;

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE): os ensaios de EIE foram realizados a partir do PCA, com uma perturbação de potencial de ±10 mV em frequências de 10^4 Hz até 0,001 Hz.

Polarização Potenciodinâmica (P0L): os ensaios de POL consistirão na aplicação de um sobrepotencial catódico de – 1,0 V e de um sobrepotencial anódico de +1,0 V a partir do PCA.

Cálculo da eficiência do inibidor: a eficiência de inibição promovida pelos inibidores foi obtida a partir da equação (1) (TUSSOLINI, 2010):

$$\theta = \frac{j_{substrato\ metálico} - j_{substrato\ metálico\ com\ inibidor}}{j_{substrato\ metálico}} \quad (1)$$

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de potencial de circuito aberto estão apresentados na Figura1. As respostas da variação de potencial em função do tempo demonstram o comportamento das amostras em circuito aberto, a partir das quais pode se observar um deslocamento para valores mais negativos para as amostras com inibidores. Tal resposta sugere um comportamento catódico.

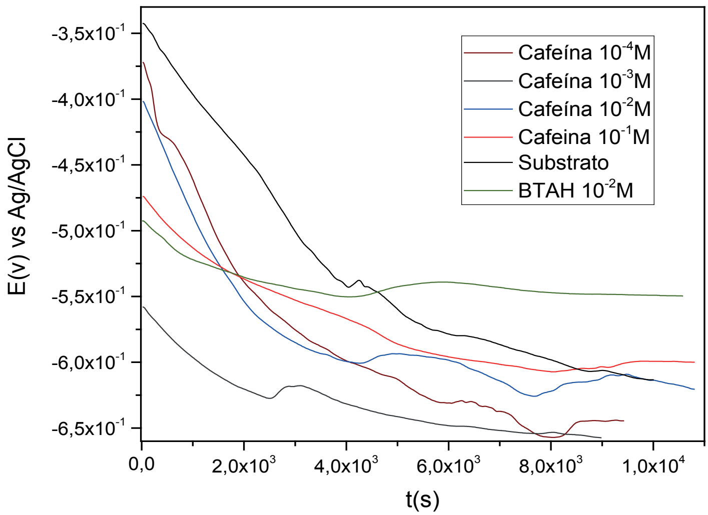
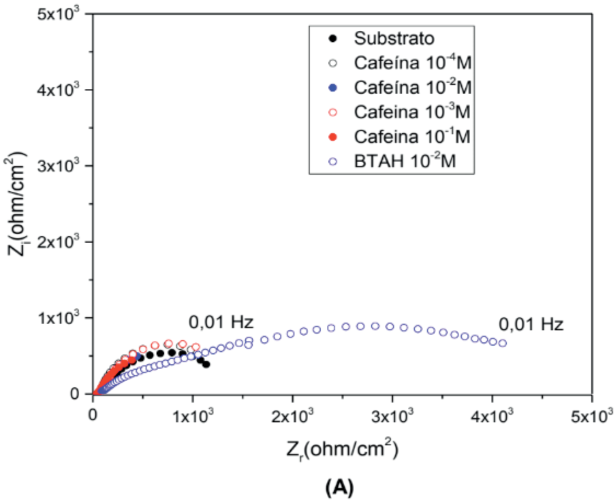
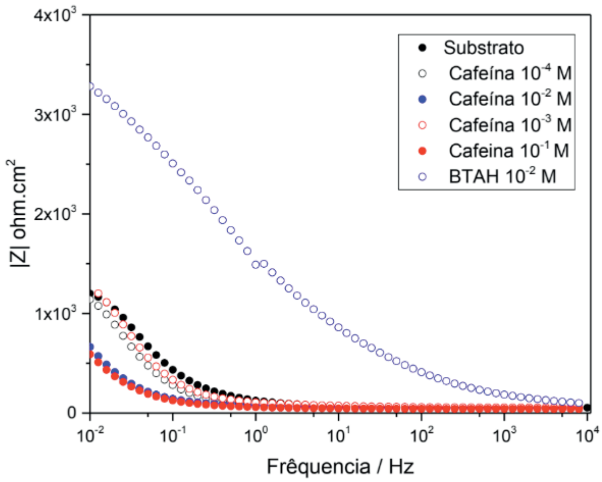


Figura 1. *Potencial de circuito aberto (PCA)*

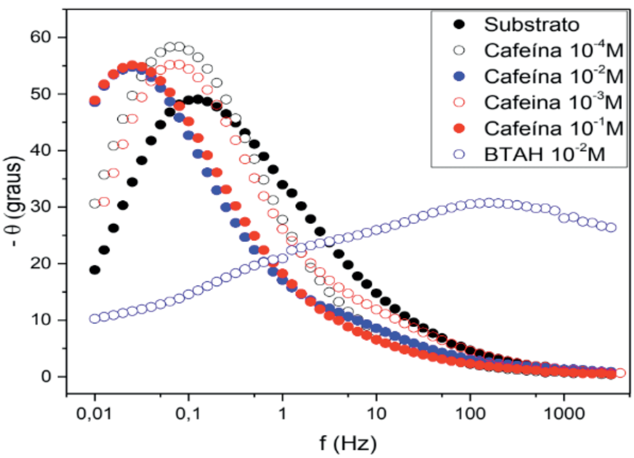
Para a amostra com inibidor de BTAH um comportamento diferente foi observado, pois os potenciais se tornaram mais positivos que para o substrato e as outras amostras indicando um comportamento anódico.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica estão apresentados na Figura 2. Os diagramas de Nyquist da Figura 2(A) apresentam apenas um arco capacitivo para todas as amostras sugerindo que apenas um processo está ocorrendo.





(B)



(C)

Figura 2. Diagramas de Impedância (A) Nyquist (B) Modulo de impedância e (C) Bode Ângulo de Fase.

Maiores valores de impedância foram medidos para as amostras tratadas com inibidores, indicando que estes promoveram um aumento na resistência à corrosão do aço carbono. Para o BTAH os valores de impedância foram os maiores indicando a maior resistência à corrosão, já para a cafeína os maiores valores de impedância foram observados para as concentrações 0,001 mol.L.

Os diagramas da Figura 2(B) demonstram que há uma resposta distinta quando são comparados os sistemas. Apenas uma constante de tempo foi determinada para o substrato e para cafeína. Entretanto, maiores valores de ângulo de fase foram medidos com

cafeína. Em presença de BTAH duas constantes foram observadas. A primeira está entre 100 e 1000 Hz, atribuída ao inibidor adsorvido na superfície do metal. A segunda constante está entre 0,1 e 1 Hz e pode ser atribuída aos processos de corrosão. Os resultados da Figura 2(C) indicam um aumento do módulo de impedância para as amostras com cafeína e BTAH evidenciando a maior resistência à corrosão. Os maiores valores de modulo de impedância foram obtidos com a concentração de cafeína de 0,01 mol/L. Tais respostas estão de acordo com os diagramas de Nyquist.

Os resultados de polarização potenciodinâmica estão na Figura 3.

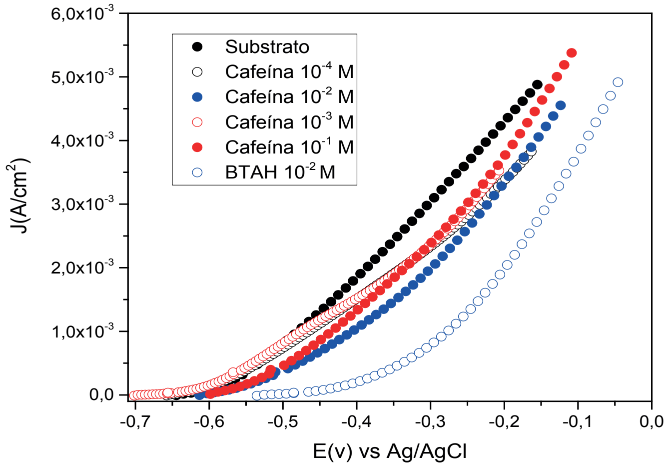


Figura 3. *Curvas de polarização potenciodinâmica anódica.*

As curvas de polarização apresentam um comportamento ativo para todas as amostras. Menores densidades de corrente foram determinadas para os sistemas com inibidor, quando comparadas com aquelas medidas para o substrato. Estes resultados demonstram que os inibidores atuaram na proteção da corrosão do aço carbono, entretanto, o BTAH foi inibidor que apresentou menores densidades de corrente, por isso, foi o mais eficiente na proteção da corrosão do aço carbono.

A composição química do aço carbono foi avaliada por fluorescência de raios-X e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Amostra	Elementos (% m/m)							
	Fe	Mn	Al	Si	S	Cr	Ti	C
Aço carbono (SAE 1020)	98,7%	0,19	0,11	0,03	0,04	0,03	0,02	0,21

Tabela1. Composição química do aço carbono (SAE 1020).

A composição determinada está de acordo com as especificações para o aço carbono (SAE 1020), pois para esta liga metálica a proporção de carbono deve estar entre 0,19-0,23 %.

Os valores de eficiência estão apresentados na Tabela 2.

Amostra	$j_{médio}$ (A.cm^{-2})	θ (%)
Aço Carbono	$4{,}02.10^{-3}$	-
BTAH 10^{-2} mol/L	$1{,}90.10^{-4}$	95,3%
Cafeína 10^{-2} mol/L	$1{,}03.10^{-3}$	74,4%
Cafeína 10^{-1} mol/L	$1{,}31.10^{-3}$	67,5%
Cafeína 10^{-4} mol/L	$1{,}50.10^{-3}$	63,1%
Cafeína 10^{-3} mol/L	$1{,}51.10^{-3}$	62,4%

Tabela 2. Valores de eficiência da inibição da corrosão a partir do grau de cobertura das amostras.

Os resultados demonstram que os inibidores aumentaram a resistência à corrosão do substrato metálico, pois menores densidades de corrente foram determinadas para os materiais em contato com os inibidores.

A maior eficiência medida foi para o inibidor BTAH, entretanto, a cafeína apresentou eficiências de inibição significativas, com o maior valor sendo determinado para este inibidor verde na concentração de 1.10^{-2} mol.L^{-1}.

4 I CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho indicaram que a cafeína pode ser utilizada como um inibidor verde para a proteção da corrosão do aço carbono SAE 1020 em meio de NaCl 0,5 mol/L.

As eficiências de inibição determinadas para a cafeína permitem concluir que esta substância é um inibidor verde com potencial significativo para a proteção da corrosão do aço carbono (SAE 1020).

O comportamento de proteção da corrosão promovida pela cafeína foi inferior a proteção promovida pelo BTAH, entretanto, a cafeína apresenta vantagens ambientais.

REFERÊNCIAS

ABIOLA, O. K.; OTAIGBE, J. O. E. The effects of Phyllantus amarus extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution. Corrosion Science, v. 51, p. 2790-2793, 2009.

FORNAZARI, M. R.; GONÇALVES, R. S.; SPINELLI, A., Corrosão do cobre na presença de cafeína In: 29a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005 Poços de Caldas, Anais da 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,

FURTADO, P., “Introdução a Corrosão e Proteção as Superfícies Metálicas”. Belo Horizonte, Empresa Universitária da UFMG, 1981.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341p.

GROSSER, F. N, A atuação da cafeína como inibidora da corrosão do zinco metálico em meio etanólico, 2008. 112f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

LI, X.; DENG, S.; FU, H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H2SO4 solutions by bamboo leaf extract. Corrosion Science, v. 62, p. 163–175, 2012.

MACHADO, T. F.; GONÇALVES, R. S., Proposta de utilização de um inibidor de corrosão não tóxico para o zinco em meio aquoso In: 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005 Poços de Caldas, Anais da 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Químic

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P.I.; MAINIER, F.B. Sistemas experimentais para o estudo da corrosão de metais. Química Nova na Escola, v. 33, n. 1, p. 57–60, 2003.

MERÇON, F.; IVO, P.; GUIMARÃES, C.; MAINIER, B. Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico. Química Nova na Escola, v. 4, n. 19, p. 2–5, 2004

OCHOA, N. ET AL. Modified cassava starches as potential corrosion inhibitors for sustainable development. Mat. Res., São Carlos , v. 16, n. 6, p. 1209-1219, Dec. 2013.

PEREIRA, S.S. DE; PÊGAS, M.M.; FERNÁNDEZ, T.L.; MAGALHÃES, M.; SCHÖNTAG, T.G.; LAGO, D.C.; SENNA, L.F. DE; D’ELIA, E. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. Corrosion Science, v. 65, p. 360–366, 2012.

ROSSI, C. G. F. T. ET AL. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. Química nova, v. 30, n. 5, p. 1128-1132, 2007.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D’ELIA, E. Aqueous extracts of mango and orange peel as green inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. Mat. Res., São Carlos , v. 17, n. 6, p. 1581-1587, Dec. 2014 .

SANTOS, J. E. P. ET AL. Estudo da Inibição de Corrosão do aço carbono em ácido clorídricona presença de mangiferina. Matéria (Rio J.), Rio de Janeiro, v. 21, n. 4, p. 1045-1053, dez. 2016 .

SILVA, F. T.; SPINELLI, A.; GONÇALVES, R. S., Caracterização da atuação da cafeína como inibidor de corrosão do aço-carbono ABNT 1005 em meio aquoso, In: 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005 Poços de Caldas, Anais da 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

SOLTANI, N.; TAVAKKOLI, N.; KHAYATKASHANI, M.; JALALI, M.R.; MOSAVIZADE, A. Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of Salvia officinalis leaves. Corrosion Science, v. 62, p. 122–135, 2012.

SOUZA, F. S.; GONÇALVES, R. S.; SPINELLI, A. Assessment of caffeine adsorption onto mild steel surface as an eco-friendly corrosion inhibitor. J. Braz. Chem. Soc.,São Paulo , v. 25, n. 1, p. 81-90, Jan. 2014.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. Química Ambiental. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

UHLIG, H. H.; REVIE, R.W. Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering. John Wiley & Sons, 1985.441p.

TORRES, V. V.; CABRAL G. B.; SILVA, A. C.G.; FERREIRA, K. C. R.; ELIA, E. D. Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em HCL 1 mol L-1. Quím. Nova, São Paulo, v. 39, n. 4, p. 423-430, May 2016.

VASCONCELOS, V.; SALGADO, R.; FAIA, C.; SÁ, D.; LOPEZ, T.; ALBERTO, C.; GUEDES, A.; ELIA, E.D. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. Corrosion Science, v. 53, n. 7, p. 2385–2392, 2011.

VIOMAR, A., VANJURA, B., GRASSI, M., OLIVEIRA, M.D.F., ROGÉRIO, P. Aperfeiçoamento do processo de tratamento de superfície do aço carbono. In: Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de suferfície. 2004, p. 205–213.

CAPÍTULO 6

CATÁLISE NA QUÍMICA FINA: SÍNTESE DE ÁCIDO BENZÓICO PELA OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO SOBRE NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM SR(OH)$_2$-SRCO$_3$@COFE$_2$O$_4$

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 22/03/2021

Pelrry da Silva Costa
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ,
Programa de Pós-graduação em Química
http://lattes.cnpq.br/5399376509824499

Jussara Morais da Silva
http://lattes.cnpq.br/6671398676271812

Itaciara Erliny Maria da Silva Melo
http://lattes.cnpq.br/6834541709379017

Carla Verônica Rodarte de Moura
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ,
Departamento de Química
http://lattes.cnpq.br/8314351279360798

Edmilson Miranda de Moura
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ,
Departamento de Química
http://lattes.cnpq.br/0624348825872858

RESUMO: O emprego nanopartículas de Au suportadas em processos de oxidação de álcoois mostra bons resultados em relação ao desempenho catalítico. Além disso, a aplicação de suportes com basicidade intrínseca mostra-se eficaz para a ocorrência de uma reação com alta seletividade e a utilização de suportes magnéticos possibilita a separação mais prática do catalisador contido no sistema. Dessa forma, é coerente considerar o aprimoramento da performance catalítica através da impregnação de óxidos básicos em suportes magnéticos, considerando especialmente a combinação de propriedades favoráveis à oxidação, como basicidade, área superficial específica e porosidade. Nesse contexto, o presente estudo investigou uma possível rota de obtenção de ácido benzóico através da oxidação de álcool benzílico catalisada por Sr(OH)$_2$-SrCO$_3$@CoFe$_2$O$_4$. Para tanto, foram sintetizadas, a partir do método de sol-imobilização com NaBH$_4$, nanopartículas de Au (AuNPs) suportadas em Sr(OH)$_2$-SrCO$_3$@CoFe$_2$O$_4$. Para a caracterização dos materiais, foram utilizadas as técnicas: difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção de N$_2$, Fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Essas técnicas evidenciaram a presença de SrCO$_3$ e Sr(OH)$_2$, em decorrência do precursor do suporte e da adsorção de umidade do ar e também uma distribuição uniforme desse material sobre a fase magnética. O catalisador final alcançou conversão de 70% com 69% de seletividade par ao ácido benzóico a 100ºC, 4 bar de O$_2$ por 2,5h, com reutilização estável por 6 ciclos. Os resultados demonstraram, portanto, que o material tem grande potencial para a síntese requerida e, em comparação com a literatura, que uma maior pressão pode conferir uma maior seletividade para o ácido benzóico.

PALAVRAS - CHAVE: Álcool benzílico, Ácido benzóico, Catálise heterogênea, Nanopartículas, Controle de seletividade.

CATALYSIS FOR FINE CHEMICALS: SYNTHESIS OF BENZOIC ACID BY SELECTIVE OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL WITH GOLD NANOPARTICLES SUPPORTED ON $SR(OH)_2$-$SRCO_3$@$COFE_2O_4$

ABSTRACT: Supported gold nanoparticles (AuNPs) for the oxidation of alcohols have shown high catalytic performance results. Besides, the use of supports with intrinsic basicity is effective for a reaction with high selectivity and the use of magnetic supports allows an efficient separation of the catalyst from the reaction system. Thus, the impregnation of basic oxides on magnetic supports can improve catalytic performance, considering the combination of properties favorable to oxidation, such as basicity, specific surface area, and porosity. In this context, this paper investigated a possible reaction route for the production of benzoic acid by the oxidation of benzyl alcohol catalyzed with AuNPs supported on $Sr(OH)_2$-$SrCO_3$@$CoFe_2O_4$. Thereby, AuNPs supported on $Sr(OH)_2$-$SrCO_3$@$CoFe_2O_4$ were synthesized using the sol-immobilization method using NaBH4 as the reducing agent. For the material characterization, the techniques used were: X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption and desorption, X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). These techniques showed $SrCO_3$ and $Sr(OH)_2$ uniformly distributed over the magnetic phase. The presence of strontium carbonate and hydroxide is due to the support precursor and the adsorption of moisture in the air. The catalyst achieved 70% conversion with 69% selectivity for benzoic acid at 100ºC, 4 bar of O_2 and 2.5h, allowing the reuse in 6 consecutive cycles. Therefore, results presented that the material has great potential for the required synthesis and that a higher pressure favors a greater selectivity for benzoic acid in comparison with the scientific literature.

KEYWORDS: Benzyl alcohol, Benzoic acid, Heterogeneous catalysis, Nanoparticles, Selectivity control.

1 I INTRODUÇÃO

No advento do século XXI, a síntese de nanopartículas metálicas configura um importante objeto de pesquisa no campo da catálise. Seus ínfimos tamanhos e amplas superfícies específicas lhes garantem características totalmente distintas dos materiais macroestruturados (NASIR; NUR, 2008). Dentre as várias funções das nanopartículas metálicas, destaca-se a sua utilização na catálise de reações orgânicas, uma vez que elas favorecem a ocorrência dessas reações em condições mais brandas e mais sustentáveis.

Dentre os catalisadores heterogêneos, os que se baseiam em nanopartículas de metais nobres são economicamente mais relevantes (SCIRÈ, *et al.*, 2009). O alto potencial de redução desses metais explica a eficácia na nanoparticularização dos materiais, visto que essa propriedade auxilia na redução iônica e na estabilidade das nanopartículas (EVANOFF; CHUMANOV, 2005). Nesse âmbito, o ouro é um dos principais metais nobres utilizados, seja na forma monometálica ou combinado com outros metais. Conforme relata a literatura, as vantagens dos nanocatalisadores de ouro são sua eficácia, apresentando boa atividade e seletividade, e sua boa interação com a maioria dos suportes (KIM, 2009).

A química fina é um seguimento industrial em constante crescimento e os produtos

de oxidação de álcoois são demasiadamente utilizados na mesma. Convencionalmente, os oxidantes utilizados nessas reações têm base em crômio e originam resíduos poluentes e, assim, tem-se como solução a substituição destes pelo oxigênio molecular, o que proporcionará condições reacionais mais adequadas à preservação do meio ambiente (MELO, *et al.*, 2019).

Um dos processos mais utilizados na obtenção de produtos de alto valor agregado por catálise heterogênea com nanopartículas de metais nobres é a oxidação de álcoois, que tem como reação modelo a oxidação do álcool benzílico. Por conta dos vários produtos de oxidação do álcool benzílico, é necessária a utilização de catalisadores que proporcionem uma reação com altas conversão e seletividade para o produto almejado, gerando substâncias mais valorizadas no mercado industrial. Além disso, nesse processo, torna-se desnecessário o uso de agentes oxidantes tóxicos, partindo do pressuposto de que os nanocatalisadores permitem a participação de oxigênio molecular na reação gerando apenas água como subproduto (PEREIRA, *et al.*, 2019).

A obtenção de um bom desempenho catalítico do ouro, com ambas conversão e seletividade elevadas, exige a presença de um meio reacional alcalino, isso porque a adição de uma base favorece a extração do oxigênio do álcool, o que ativa o substrato e, consequentemente, acelera o processo oxidativo (FALCÃO, *et al.*, 2018). Considerando essa exigência, a utilização de óxidos e carbonatos de metais alcalinos-terrosos, que possuem basicidade intrínseca, pode ser uma alternativa viável à adição de sais alcalinos ao meio reacional. O óxido de estrôncio, por exemplo, vem sendo usado como suporte para catalisadores heterogêneos aplicados à produção de biodiesel, os quais demonstraram eficiência catalítica relevante, tanto em termos de atividade quanto em termos de estabilidade (FALCÃO, *et al.*, 2018).

Pereira, *et al.* (2019) aplicou o cataisador $Au/Sr(OH)_2/CoFe_2O_4$ na oxidação do Álcool benzílico obtendo uma rota seletiva para a produção de Benzaldeído com um percentual de conversão de 87,4% e seletividade de 88,1%, sob condições amenas (2 bar de O_2, 100 ºC e 2,5 h). Contudo, ainda houve a produção de 11,9% de Ácido benzóico, que também é um produto muito utilizado na indústria alimentícia e na produção de nylon, se tornando interessante a realização do estudo de uma rota sintética para o mesmo (OLIVEIRA; REIS, 2017).

Nesse contexto, o desenvolvimento de uma rota sintética viável para a produção do Ácido benzóico a partir da oxidação do Álcool Benzílico em uma reação catalisada por nanopartículas de ouro suportadas em óxido de estrôncio dopado em ferrita de cobalto, compõe uma proposta relevante e pertinente.

2 I METODOLOGIA

2.1 Preparação do Suporte

O suporte $SrO@CoFe_2O_4$ foi preparado pelo método clássico de impregnação, mas com algumas modificações. Inicialmente foram adicionados em acetona e sob constante agitação (800 RPM), o SrO, obtido a partir da calcinação do $SrCO_3$ a 900ºC, e a $CoFe_2O_4$ em uma proporção mássica de 1:5 ($CoFe_2O_4$:Sr). A mistura foi mantida sob refluxo por 24h e posteriormente o material foi lavado 3 vezes com acetona, seguido de secagem em estufa a 150ºC por 8h.

2.2 Preparação do catalisador (nanoparticularização e deposição de metal)

O preparo do catalisador se dá em duas etapas: síntese das nanopartículas de ouro por redução e deposição sobre o suporte pelo método de sol-imobilização, com algumas modificações (Love *et al.*, 2005). Para a síntese das nanopartículas foram adicionados 0,6 mL de uma solução aquosa 2,0% de álcool poli vinílico (PVA 80%, 36 mg) sobre uma solução acetônica de $HAuCl_4$ (2,05 mmol; 4,10 mmol e 6,15 mmol de Au em 150 mL de Acetona) sob agitação magnética (800 RPM). Seguidamente, adicionou-se uma solução $NaBH_4$ na proporção mássica de 1:4 (metal:hidrogênio) para a redução do metal e, após o escurecimento da solução, o sistema permaneceu sob agitação por 30 minutos. De forma subsequente, foram adicionados 500 mg de suporte e a solução permaneceu sob agitação por 2h. A separação foi feita com auxílio de um imã e o material foi lavado 3 vezes com água (100 mL) e uma com acetona (30 mL). Por fim, o catalisador foi seco em estufa a 150ºC por 10h.

2.3 Reações de oxidação

O estudo do desempenho do catalisador foi realizado a partir de sua aplicação em reações de oxidação seletiva do álcool benzílico, que consiste em uma reação modelo em virtude da presença de apenas uma hidroxila na molécula. Na primeira etapa de testes foram realizadas quatro reações, uma para cada um dos catalisadores sintetizados e uma para o suporte ($SrO@CoFe_2O_4$). As reações foram feitas em um reator do tipo Fischer-Porter com capacidade de 100 mL no qual foram adicionados o catalisador (30 mg), o sal alcalino K_2CO_3 (0,33 mmol) e o álcool benzílico (9,6 mmol). Sob pressão de 4 bar de O_2 e temperatura de 100 ºC, a mistura reacional foi submetida a agitação por 2,5 h. Ao fim das reações, o catalisador foi separado pela ação de um ímã e uma alíquota de 20 μL da fase líquida foi coletada e solubilizada em 1 mL de diclorometano para análise. A identificação dos produtos da oxidação do álcool benzílico foi realizada por cromatografia gasosa (CG) com utilização do padrão de oxidação do álcool em estudo (PEREIRA, *et al.*, 2019).

A segunda etapa de testes consistiu na definição das melhores condições de tempo e pressão para o catalisador que obteve melhor desempenho nos testes iniciais. Essa definição teve como principal critério o controle da seletividade. Além disso, a estabilidade

do catalisador também foi verificada por ensaios de reuso a fim de verificar a vida útil do material.

2.4 Caracterização do catalisador

Para a caracterização do catalisador de melhor desempenho foram aplicadas as seguintes técnicas: difratometria de raios-X (DRX) utilizando um difratograma Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corp, Kyoto, Japan) com radiação Cu Kα (1,5418 Å), operando a 40 kV e 40 mA. O refinamento de Rietveld da amostra foi realizado usando o software Rex 0.8.2. Os parâmetros de superfície foram determinados pelo método Brunauer-EmmettTeller (BET) em uma faixa de pressão relativa de 0,07 $<P / Po <$0,3; O método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) foi usado para determinar o diâmetro médio dos poros. A quantificação relativa dos metais no material foi feita por fluorescência de raios-X (FRX) nos parâmetros de 120 s, 4 filtros, filtro minério de Cu/Zn e ponto focal ativado. Foi realizada espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR), feita pelo espectrofotômetro Spectrum 100 (Perkin Elmer, Massachusetts, EUA), com programação para 32 varreduras cumulativas a 4 cm^{-1}. As características estruturais e homogeneidade na distribuição do óxido no suporte foi analisada por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com feixe primário de elétrons acelerados com 25 kV. Por fim, as análises de cromatografia gasosa (GC) foram realizadas usando Cromatógrafo Shimadzu 2010 equipado com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar Carbowax, usando p-xileno como padrão.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Verificação do desempenho catalítico em função da carga metálica

A eficácia do ouro metálico nanoparticulado como catalisador da reação de oxidação do álcool benzílico foi comprovada por meio da comparação entre as conversões alcançadas pelos catalisadores e pelo suporte, bem como está disposto na Tabela 1.

Como pode ser observado, o suporte sozinho (entrada 1) não foi capaz de converter o álcool benzílico aos correspondentes produtos oxidados, evidenciando a necessidade de um agente catalisador em sua superfície para promover a reação. De forma semelhante, percebe-se um notável aumento na conversão do catalisador $Au_{2\%}/SrO@CoFe_2O_4$ em relação ao catalisador $Au_{1\%}/SrO@CoFe_2O_4$, o que pode ser facilmente atribuído ao aumento da carga metálica disponível no suporte.

Em contrapartida, a variação da conversão obtida quando a carga metálica do catalisador é aumentada para 3% é bem sutil, essa observação, aliada às variações também sutis das seletividades, sugerem um melhor desempenho catalítico ao material $Au_{2\%}/SrO@CoFe_2O_4$ nas condições relatadas. Esse catalisador, portanto, foi o escolhido para otimização e discussão mais detalhada no presente trabalho.

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			Benzaldeído	Ácido Benzoico
1	$SrO@CoFe_2O_4$	0	-	-
2	$Au_{1\%}/SrO@CoFe_2O_4$	32	65	35
3	$Au_{2\%}/SrO@CoFe_2O_4$	70	69	31
4	$Au_{3\%}/SrO@CoFe_2O_4$	77	71	29

Tabela 1. Verificação do desempenho catalítico do suporte e dos catalisadores nas reações oxidativas do álcool benzílico

Fonte: O autor, 2019.

De acorco com Pereira *et al.* (2019), o material $Au/Sr(OH)_2/CoFe_2O_4$, que é semelhante ao material aqui trabalhado, foi capaz de produzir benzaldeído através da reação de oxidação do álcool benzílico sob condições amenas (2 bar de O_2, 100 ºC e 2,5 h), obtendo conversão de 87,4% e seletividade de 88,1%. Dessa forma, observa-se a influência da pressão na seletividade do material, deslocando a seletividade para o próximo produto de oxidação.

3.2 Caracterização do catalisador $Au_{2\%}/SrO-CoFe_2O_4$

O SrO foi sintetizado em condições diferentes do método de referência, por esse motivo se fez necessário submetê-lo à análise de FTIR para confirmar se sua composição era a esperada. Os espectros de infravermelho da ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), óxido de estrôncio (SrO), ferrita dopada com óxido ($SrO@CoFe_2O_4$) e catalisador final ($Au_{2\%}/SrO@CoFe_2O_4$) estão expostos na Figura 1.

Como se observa na figura, o espectro correspondente à $CoFe_2O_4$ exibe uma banda larga e fraca localizada em torno de 580 cm^{-1}, a qual pode ser atribuída à vibração Fe-O da ligação Fe-O da estrutura MFe_2O_4 confirmando a formação da ferrita (ZHANG; WANG, 2008).

Comparando-se os outros três espectros, é possível constatar a presença do $SrCO_3$ no suporte. O íon carbonato (CO_3^{2-}) isolado conta com uma simetria D_3h e, por conta disso, tem quatro modos vibracionais: em 1071 cm^{-1} para $υ_1$, se refere às vibrações assimétricas de estiramento C-O; em 858 cm^{-1} para $υ_2$ e em 698 cm^{-1} para $υ_4$, podem ser atribuídos às vibrações de deformação dentro e fora do plano do grupo CO_3^{2-}; e em 1476 cm^{-1} para $υ_3$, representa o estiramento simétrico de C-O (MELO et al., 2019).

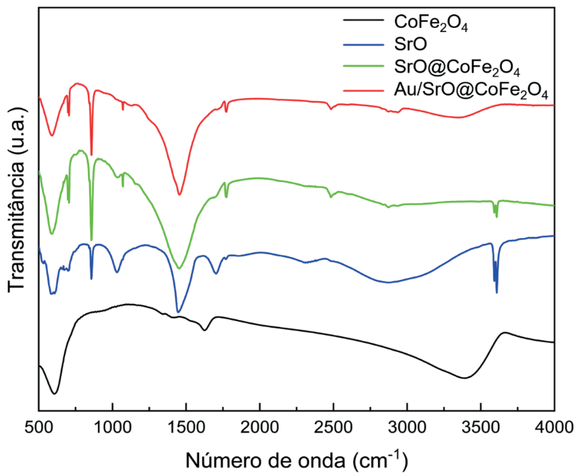


Figura 1. Espectros de FTIR das quatro fases de síntese do catalisador

Fonte: O autor, 2019.

Entre 3608 e 3499 cm^{-1} aparece uma banda que indica estiramento de OH^-, acusando a presença de ligações Sr-OH, que seriam resultantes da hidratação do SrO com a água proveniente do ar. Além disso, no espectro referente ao $Au_{1\%}/SrO@CoFe_2O_4$ conta com uma banda entre 3413-2536 cm^{-1} referente à estiramento H_2O, que indica a presença um composto hidratado (MELO *et al.*, 2019).

Com a ausência de bandas correspondentes ao SrO no espectro de infravermelho, se fez necessária a caracterização do material $Au_{2\%}/SrO@CoFe_2O_4$ pela técnica de DRX para a identificação e quantificação, a partir do refinamento de Rietveld, das fases cristalinas do catalisador. O difratograma e os dados do refinamento de Rietveld encontram-se dispostos na Figura 2.

O tratamento dos dados cristalográficos permitiu a identificação de três fases cristalinas na amostra, cujos padrões utilizados foram indexados para $CoFe_2O_4$ (ISCD 191044), $SrCO_3$ (ISCD 166088) e $Sr(OH)_2{\bullet}H_2O$ (ICSD 60661). Quanto aos dados quantitativos, o refinamento Rietveld indicou que o catalisador é composto por uma mistura de 43,7% de ferrita de cobalto, 31,4% de carbonato de estrôncio e 24,8% de hidróxido de estrôncio monohidratado.

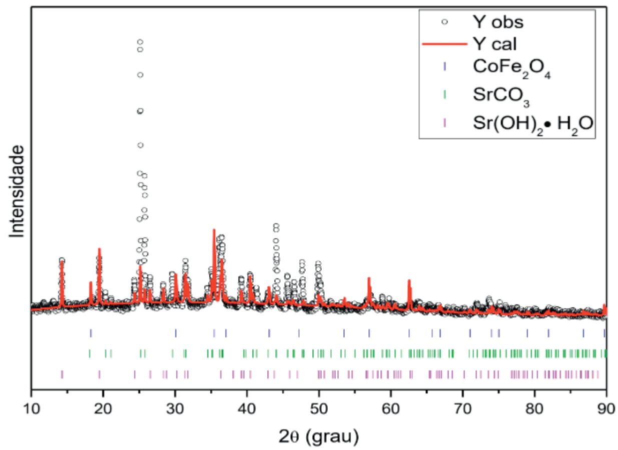


Figura 2. Difratograma de Raios-X do catalisador

Fonte: O autor, 2019.

Esses resultados demonstram que a calcinação a 900ºC não foi suficiente para decompor todo o $SrCO_3$ em SrO. Além disso, a interação do SrO presente com a água presente no ar pode ter levado à formação do $Sr(OH)_2{\bullet}H_2O$ (CASTRO, *et al.*, 2018). Não foram identificados picos de difração característicos das fases do ouro, possivelmente por estarem em uma quantidade muito pequena em relação à totalidade do material. Com base nessas análises o catalisador foi redesignado para $Au_{2\%}/Sr(OH)_2\text{-}SrCO_3@CoFe_2O_4$.

As investigação das propriedades morfológicas do catalisador por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura revelou uma significativa uniformidade tanto no tamanho das partículas de $Sr(OH)_2{\bullet}H_2O$, quanto na sua distribuição sobre a ferrita de cobalto. Essas observações sugerem uma boa homogeneidade do material, garantindo-lhe estabilidade relevante.

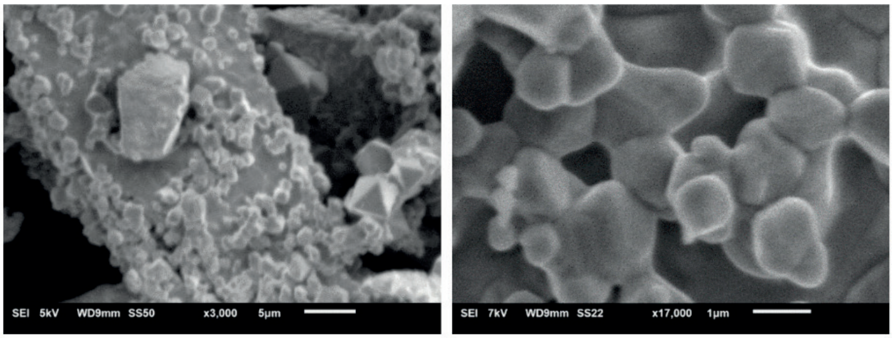


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Fonte: O autor, 2019.

A porosidade e a área superficial específica são características determinantes para o desempenho de materiais catalíticos. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e os dados correspondentes estão dispostos na Figura 4 e na Tabela 2, respectivamente. Por se tratar do mesmo material e mesmo grupo de pesquisa, estes resultados foram reproduzidos de Pereira, *et al*. 2019.

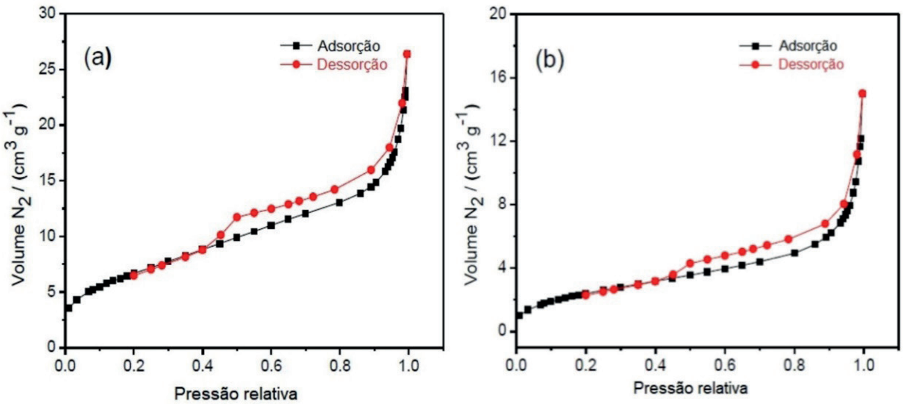


Figura 4. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do **(a)** suporte e **(b)** catalisador

Fonte: Pereira, *et al*., 2019.

O perfil das curvas de adsorção e dessorção de N_2 evidenciam isotermas do tipo 2 sugerindo um sistema não poroso. Essa informação é coerente com o material analisado, já que, de acordo com Pereira, *et al*., 2019, tanto o $CoFe_2O_4$, quanto o $SrCO_3$ e $Sr(OH)_2$ não têm grandes poros, bem como pode ser observado na Tabela 2.

Catalisador	Au (%)	Área superficial (m^2g^{-1})	Diâmetro do poro (A)	Volume total do poro ($cm^{-3}g^{-1}$)
$SrCO_3$-$Sr(OH)_2$@$CoFe_2O_4$	-	24,75	64,02	0,033
$Au_{2\%}$/$SrCO_3$-$Sr(OH)_2$@$CoFe_2O_4$	2,0	9,22	89,37	0,018

Tabela 2. Propriedades de superfície mensuradas por fisissorção de N_2 do suporte e catalisador

Fonte: Pereira, et al., 2019.

Quanto às propriedades de superfície (Tabela 2), verifica-se uma considerável redução na área superficial específica e no volume de poros do catalisador em relação ao suporte. Isso possivelmente decorre da deposição de nanopartículas de ouro nos

pequenos poros do material e indica uma distribuição uniforme. Dessa forma a superfície do catalisador tende a estar totalmente recoberta pelo metal, possibilitando uma maior interação com o meio reacional.

A quantificação metálica relativa dos componentes do catalisador foi investigada pela técnica de fluorescência de raios X, conforme está demonstrado na Figura 5.

Assim como na difração de raios X, não foi possível identificar o sinal correspondente ao ouro, o que pode ser explicado pela pouca quantidade do metal em relação aos outros. Embora o pico não seja visível, a análise permitiu a detecção e quantificação do ouro no catalisador, revelando um percentual de 1,8% em relação ao suporte.

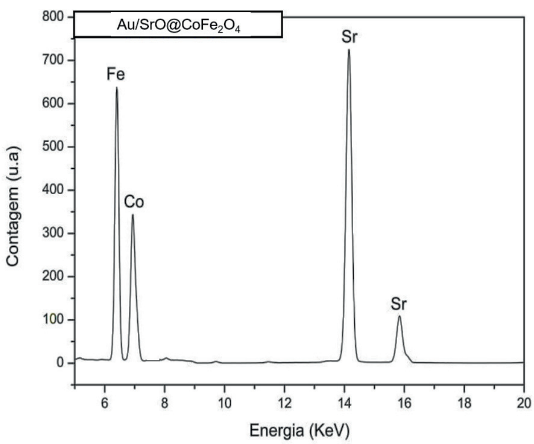


Figura 5. Fluorescência de Raios-X do catalisador

Fonte: O autor, 2019.

Como a síntese do catalisador analisado foi planejada para obtenção de um material com 2% em peso de metal. Essa diferença entre o valor teórico e o calculado por FRX pode ser explicado por flutuações amostrais, isto é, o ouro pode estar distribuído de forma não homogênea fazendo com que alguma região específica da superfície tenha mais NPs de ouro que outra, além disso, alguns erros podem estar envolvidos na análise, como a flutuação do equipamento e a área superficial ocupada pelo catalisador na execução da técnica (MELO, *et al*., 2019). Para os demais metais a técnica indicou quantidades coerentes com o valor teórico individual, como visto no gráfico: 20,5% de Fe; 11,35% de Co e 66,4% de Sr.

3.3 Ensaios reacionais e otimização

O material aqui investigado já era alvo de investigações no grupo de pesquisa para a produção de benzaldeído, portanto, o presente estudo buscou otimizar a rota catalítica

em função da obtenção do composto mais oxidado, o ácido benzoico. Como pode ser observado na Figura 6, o ácido benzoico é produto da oxidação sequencial do benzaldeído, produto menos oxidado.

O caráter sequencial da reação já sugere por si só a necessidade de uma maior disponibilidade de oxigênio ou um tempo maior de reação. Desta forma, a otimização do processo foi feita pela investigação das variações de tempo e pressão a fim de se obter as melhores condições para alcançar uma boa conversão e seletividade para o ácido benzoico (PEREIRA, *et al.*, 2019).

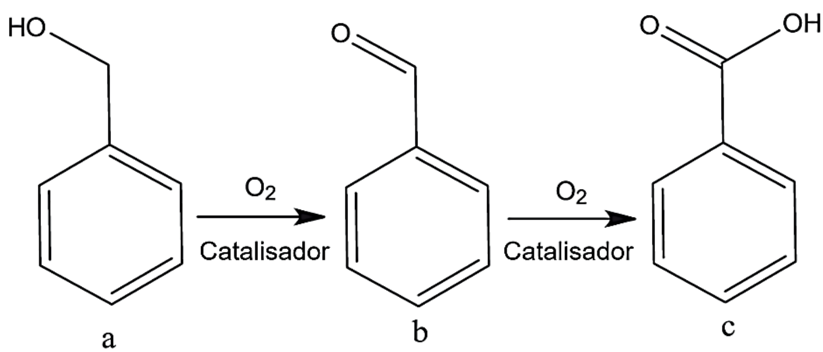


Figura 6. Representação esquemática da reação de oxidação do álcool benzílico (a), para os principais produtos: (b) benzaldeído e (c) ácido benzoico.

Fonte: (Pereira, *et al.*, 2019).

Entrada	Tempo (h)	Pressão (bar)	Conversão (%)	Seletividade (%)	
				Benzaldeído	Ácido Benzoico
1	2,5	2	72	68	32
2	4	2	73	52	48
3	2,5	4	78	34	66
4	4	4	80	31	69

Tabela 3. Otimização da reação e oxidação do álcool benzílico

Fonte: O autor, 2019.

Como esperado, o aumento da pressão e do tempo de reação favoreceu tanto a conversão quanto a seletividade para o ácido benzoico. Porém, como pode ser observado na Tabela 3, a influência da variação da pressão foi mais significativa que a variação do tempo. Além disso, é possível observar que o aumento da pressão favorece mais a seletividade que a conversão.

Com base nos resultados demonstrados na Tabela 2, apenas o aumento da pressão de bar é suficiente para alcançar um desempenho satisfatório, especialmente no quesito custo benefício, já que a seletividade dobra em relação à pressão de 2 bar. Assim, podem ser consideradas condições ótimas de reação o tempo de 2,5 h e pressão de 4 bar de O_2.

A estabilidade do catalisador $Au_{2\%}/Sr(OH)_2$-$SrCO_3$@$CoFe_2O_4$ foi investigada pela realização de 6 ciclos reacionais consecutivos. Os dados obtidos a partir dessa investigação estão representados na Figura 7 e, como pode ser observado, demonstram que o material se manteve estável e com boa atividade ao longo dos 6 ciclos.

São observadas apenas sutis flutuações nos resultados de conversão e seletividade, indicando a manutenção das propriedades catalíticas do material durante todos os ciclos. Essa manutenção das propriedades catalíticas indica claramente que não ocorre nenhum processo de desativação do material.

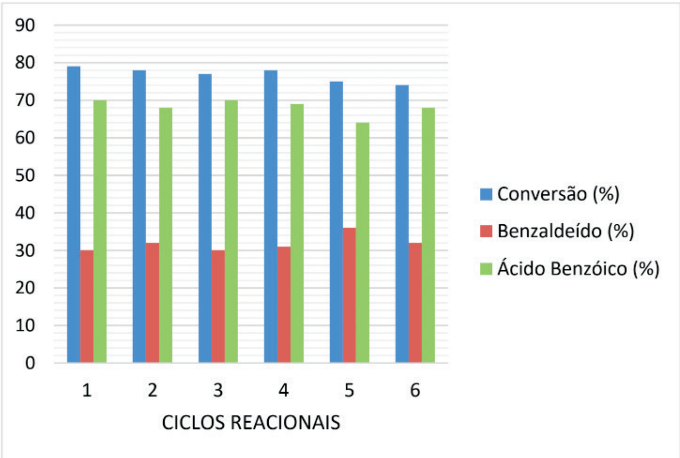


Figura 7. Ensaios de reuso do catalisador

Fonte: O autor, 2019.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O catalisador $Au/Sr(OH)_2$-$SrCO_3$@$CoFe_2O_4$ demonstrou ser ativo para a oxidação do álcool benzílico independente da carga metálica depositada (1%, 2% ou 3%), como o suporte não exibiu conversão do álcool, a presença do ouro foi considerada imprescindível para a reação, de modo que qualquer atividade pode ser atribuída a ele. Comparando os resultados obtidos com os testes catalíticos iniciais, o catalisador contendo carga metálica de 2% obteve melhor desempenho catalítico em relação aos demais. As análises de FTIR e DRX revelaram a ocorrência de $SrCO_3$ remanescente do precursor junto ao $Sr(OH)_2$, compondo duas fases cristalinas que, com base nas análises de MEV encontram-se

homogeneamente distribuídas sobre a superfície da ferrita de cobalto. O estudo catalítico do material indicou a pressão como principal variável para o controle da seletividade, de modo que a inserção de 4 bar de O_2 favorece fortemente a obtenção do ácido benzoico, atingindo valores de conversão e seletividade de ~80% e ~65%, respectivamente, em 2,5h. Além disso, o material se demonstrou estável por 6 ciclos reacionais consecutivos e atingindo conversões de até 79% e seletividades de até 70% para o ácido benzoico. Por fim, este trabalho enfatiza o grande potencial do catalisador $Au_{2\%}/Sr(OH)_2$-$SrCO_3$@$CoFe_2O_4$ para a oxidação do **á**lcool benzílico e evidencia a possibilidade do controle da seletividade apenas pela variação da pressão de O_2 inserida no sistema.

REFERÊNCIAS

CARRETTIN, S. *et al*. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, Cambridge, v.7, p. 696-697, 2002.

CASTRO, Karla Patrícia R. et al. Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol on a Strontium-Based Gold Material: Remarkable Intrinsic Basicity and Reusable Catalyst. **Catalysts**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.83-93, 2018.

CAVALCANTI, L.C. **Incompatibilidades farmacotécnicas**. São Paulo: Pharmabooks. 2 ed. 2008.

EVANOFF JR, D. D.; CHUMANOV, G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 6, p. 1221-1231, 2005.

FALCÃO, M. S.; *et al*. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Magnetically Recoverable $SrO/CoFe_2O_4$ Nanocatalyst for Biodiesel Production from Babassu Oil Transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 845-855, 2018.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química nova**, São Paulo, v. 32, o. 1860-1870, 2009.

HELLAND, A.; KASTENHOLZ, H. Development of nanotchnology in ligth of sustainability. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 16, p. 885-888, 2008.

HUTCHINGS, G. J. Catalysis by gold. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 100, p. 55-61, 2005.

KE Y. H. *et al*. Oxidative esterification of ethylene glycol in methanol to form methyl glycolate over supported Au catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, p. 3141-3150, 2014.

KIM, H. Production of metal nanoparticles from precursors having low reduction potencials. **United States Patent**, US 7625637 B2, 2009.

LOVE, C. S. et al. Synthesis of gold nanoparticles within a supramolecular gel-phase network. **Chemical Communications**, [s.l.], v. 15, n. 15, p.1971-1973, 2005.

MELO, I. E. M. S.; et al. Catalisador de oxidação de álcool comutável por seletividade Au – Pd: controlando a dualidade do mecanismo usando uma abordagem multivariada. **ChemCatChem**, v. 11, n.13, p. 3022–34, 2019.

NASIR, S. M; NUR, H. Gold nanoparticles embedded on the surface of polyvinyl alcohol layer. **Journal of Fundamental Sciences**, Skudai, v. 4, p. 245-252, 2008.

OLIVEIRA, P. H. R., e REIS. R. R. Ácido benzóico (CAS 65-85-0). **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 6, p. 2673–87, 2017.

PEREIRA, L.; et al. Ouro suportado em nanopartículas de CoFe2O4 enriquecidas com superfície de estrôncio: uma estratégia para a oxidação seletiva do álcool benzílico. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 6, p. 1317-1325, 2019.

PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: na insight into reaction selectivity. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 32, p. 397-403, 2004.

PRATI, L.; MARTRA, G. New gold catalysts for liquid phase oxidation. **Gold Bulletin**, Londres, v. 32, p. 96-101, 1999.

SCIRÈ, S. *et al*. Supported silver catalysts prepared by deposition in aqueous solution of Ag nanoparticles obtained througth a photochemical approach. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 23, p. 138-145, 2009.

TAYLOR, K. J. *et al*. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 96, p. 3319-3329, 1991.

ZHANG, G.; WANG, G. Preparation of uncoated iron oxide nanoparticles by termal ecarboxylation of iron hydroxide cetylsulfonyl acetate in solution. **Materials Letters**. V. 62, p. 219, 2008.

ZHOU, C.; *et al*. Chemoselective catalytic coversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 37, p. 527-550, 2008.

CAPÍTULO 7

DETERMINATION OF LODENAFIL CARBONATE BY SQUARE-WAVE CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

Data de aceite: 01/06/2021

Data de submissão: 13/05/2021

Jonatas Schadeck Carvalho
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava – PR
http://lattes.cnpq.br/8222697122139204

Sueli Pércio Quináia
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava – PR
http://lattes.cnpq.br/3256907601004018

ABSTRACT: A simple, fast and sensitive method for the determination of lodenafil carbonate in pharmaceutical formulations was developed by employing the technique of square-wave cathodic stripping voltammetry (SWCSV), using the hanging mercury drop electrode and sulfuric acid 0.10 mol L^{-1} as a support electrolyte. In the optimized conditions (accumulation potential -0.8 V, accumulation time 40 s, equilibration time 7 s, scan increment 6 mV, pulse amplitude 60 mV, frequency 100 Hz) the method presented linearity ranging from $1.5x10^{-7}$ mol L^{-1} to $1.0x10^{-6}$ mol L^{-1}, the quantification and detection limits were $1.4x10^{-8}$ mol L^{-1} and $4.6x10^{-9}$ mol L^{-1}, respectively. The method was validated for the application in the determination of lodenafil carbonate in drugs.

KEYWORDS: Analytical methods, lodenafil carbonate, voltammetry.

DETERMINAÇÃO DO CARBONATO DE LODENAFILA POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA POR ONDA QUADRADA

RESUMO: Um método simples, rápido e sensível para a determinação do carbonato de lodenafila em formulações farmacêuticas, foi desenvolvido empregando a técnica de voltametria de redissolução catódica por onda quadrada utilizando o eletrodo de gota pendente de mercúrio e ácido sulfúrico 0,10 mol L^{-1} como eletrólito suporte. Nas condições otimizadas (potencial de acumulação -0,8 V, tempo de acumulação 40 s, tempo de equilíbrio 7 s, incremento 6 mV, amplitude de pulso 60 mV, frequência 100 Hz) o método apresentou linearidade na faixa de $1,5x10^{-7}$ mol L^{-1} a $1,0x10^{-6}$ mol L^{-1}, os limites de quantificação e de detecção calculados foram respectivamente $1.4x10^{-8}$ mol L^{-1} e $4,6x10^{-9}$ mol L^{-1}. O método foi validado para aplicação na determinação do carbonato de lodenafila em fármacos.

PALAVRAS - CHAVE: carbonato de lodenafila, métodos analíticos, voltametria.

1 I INTRODUCTION

Erectile dysfunction (ED) is defined as the difficulty to start or keep enough penile erection for a satisfactory sexual activity, and it is the most common sexual problem that affects men (DAVIS *et al.*, 2012). It is estimated that approximately 50% of the male population aged between 40 and 70 years old will suffer from ED at a stage of their lives (HASANAIN *et al.*, 2017).

Among the several available options for treatment, the possibility to use drugs of the class of the phosphodiesterase type 5 inhibitors (PDE-5) is pointed out (SCAGLIONE *et al.*, 2017).

Lodenafil carbonate (LC), (bis-(2- {4- [4-ethoxy-3- (1-methyl-7-oxo-3-propyl-6,7-dihydro-1*H*- pyrazolo [4,3-d]pyrimidin-5-yl) - benzenesulfonyl]piperazin-1-yl} -ethyl) carbonate is a PDE-5 inhibitor developed in Brazil, and it is a dimer formed by two lodenafil molecules linked by a carbonate bridge (Figure 1A). After the ingestion, the carbonate bridge is broken and two lodenafil molecules (Figure 1B) are released (CODEVILLA, CASTILHOS & BERGOLD, 2013; DAVIS *et al.*, 2012; HASANAIN *et al.*, 2017; SCAGLIONE *et al.*, 2017).

There are studies reporting the determination of LC in pharmaceutical formulations using mainly chromatographic techniques (CODEVILLA *et al.*, 2011a; CODEVILLA *et al.*, 2011b; CODEVILLA *et al.,* 2012). However, even though common, the chromatographic techniques are high-priced and not all laboratories have the necessary equipment for this kind of quantification. Thus, simpler, faster, and low-cost analytical methodologies are desirable in routine analyses.

Electroanalytical techniques are an interesting option for the analysis of drugs since many of these compounds have an electrochemical response (HIGSON, 2009; RODRIGUES FILHO *et al.*, 2015). Among them, voltammetric techniques stand out; they present advantages about chromatographic methods because the cost of operation and instrumentation is low, they allow a fast and sensitive analysis, with little need of treatment and purification of the sample (DEMIR & INAM, 2015). Among the electrodes employed, the hanging mercury drop electrode (HMDE) is pointed out. It has been used in the analysis of organic compounds, such as drugs, colorings, and pesticides (CAÇAR, DURMUS & KILIÇ, 2014; CUELLAR *et al.*, 2019; Eş & Taşdemir, 2015; GÓMEZ *et al.*, 2016; KABLAN & ÖZALTđN, 2019). This electrode has advantages in comparison with solid electrodes since it has an extremely plain, uniform, and renewable surface, which avoids poisoning problems, contributing to better reproducibility. It is worth highlighting that, even though mercury is toxic, the amounts used in the measurements with HMDE are extremely small, and the whole process is carried out in a controlled way. Because of that, it can be recovered and later be recycled by specialized companies, allowing its use safely, making it possible to explore its advantages about other kinds of electrodes (NUNES, ANJOS & QUINÁIA, 2018).

All things considered, in this work a new method was developed for the determination of LC in pharmaceutical formulations by square-wave cathodic stripping voltammetry using the HMDE as a working electrode. The methodology developed was compared to the spectroscopy one in the ultra-violet region (UV) (CODEVILLA *et al.*, 2011b).

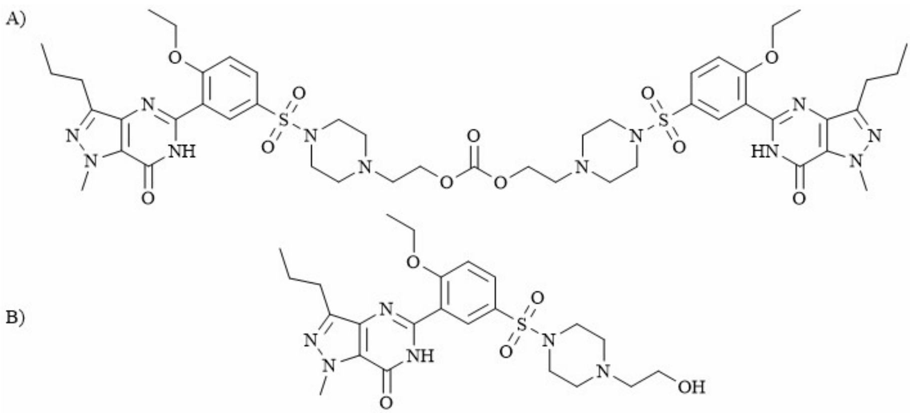


Figure 1: Chemical structures of lodenafil carbonate (A) and lodenafil (B).

2 I MATERIALS AND METHOD

2.1 Materials and Apparatus

The voltammetric measurements were performed in the Methrom 757 VA voltammetric analyzer, controlled by the 757 VA Computrace software (Methrohm, Switzerland). All the measurements used a 10 mL cell with a system of three electrodes, being HMDE the working electrode (drop size 4), a platinum wire an auxiliary electrode, and an Ag/AgCl (KCl 3.0 mol L^{-1}) electrode as a reference electrode. The solutions were purged with nitrogen (Air Liquide, 99.999%). The pH measurements were performed with a pH meter (Hanna, EUA), using a glass electrode with Ag/AgCl. For the preparation of the samples, a centrifuge (Quimis, Brazil) and an ultrasonic bath (Hipperquímica, Brazil) were used. The spectroscopy measurements in the ultraviolet region were taken with the Spectrum SP-2000UV spectrophotometer.

All the reagents used in this work had an analytical grade. The standard of LC (98.6%) was kindly given by the “Cristália Produtos Químicos Farmacêuticos LTDA” company. The pharmaceutical samples containing the active principle were acquired in the local business. The stock solutions were prepared through the dissolution of the standard in 500 µL of dichloromethane (NUCLEAR, Brazil), being later diluted at 10 mL with ethanol (Biotec, Brazil). The solution of sulfuric acid (Merck, 95–97%) was prepared through the dilution of ultrapure water obtained from a Milli-Q purification system (Millipore, Brazil). The pH of the solutions was adjusted with the addition of NaOH (Synth) 2.0 mol L^{-1}. For the UV method, ultrapure water was acidified with acetic acid (Carlo Erba) up to pH 4.

2.2 Voltammetric measurements

The cyclic voltammetry was employed in the study of the LC reduction mechanism. Solutions containing LC 1.0 µmol L^{-1} were analyzed in the range from -0.7 to -1.2 V. (Eac -0.8 V; accumulation time of 30 s; in H_2SO_4 0.10 mol L^{-1}). In these conditions, the scan rate ranged from 25 to 500 mV s^{-1}.

For qualitative measurements, square-wave stripping voltammetry was used. The optimization of the experimental parameters was carried out with a solution of LC 1.0 µmol L^{-1} in 10 mL of sulfuric acid 0.10 mol L^{-1}. The parameters were studied in the following ranges: pH from 1 to 3; accumulation time from 10 to 100 s; accumulation potential from -0.8 to 0 V; equilibration time from 0 to 18 s; increment from 2 to 10 mV; amplitude from 10 to 100 mV and frequency from 10 to 140 Hz.

The validation of the methodology developed was carried out through the evaluation of performance characteristics, such as linearity, the limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), accuracy, and precision. An analytical curve from 0.15 to 1.5 µmol L^{-1} was built in triplicate. The data were treated with the Minitab statistical software, to evaluate linearity in this range of concentration. LOD and LOQ were determined by the following equations LOD =3.3SB/B and LOQ = 10SB/B, where SB is the standard deviation of ten blank readings, and B is the slope of the analytical curve. Measurements of five solutions containing 0.15 µmol L^{-1} of LC were performed on the same day and on different days to determine the precision of the method developed. The accuracy of the method was evaluated through addition and recovery tests (0.15, 0.30, and 0.45 µmol L^{-1}) in solutions of the commercial sample, and also by the comparison of the proposed method with the UV method described in the literature.

The preparation of the commercial sample was carried out through the weighing and maceration of a pill until a thin powder was obtained. The necessary amount of the pill was precisely weighed and dissolved in 500 µL of dichloromethane, and subsequently, 5 mL of ethanol were added; this solution was taken to an ultrasonic bath for 10 minutes, then centrifuged and the supernatant was diluted with ethanol up to the volume of 10 mL. The voltammetric measurements were performed using 15 µL of the standard with 10 mL of electrolyte.

2.3 UV measurements

The UV measurements were carried out by dissolving 0.001g to the LC standard with 500 µL of dichloromethane, and after that ethanol was added until it completed 10 mL of solution. Sample aliquots were diluted in acidified water (pH 4). Then measurements on the spectrophotometer were performed with LC concentrations ranging from 1.0 to 20 µg mL^{-1} (CODEVILLA *et al.*, 2011b).

The preparation of the commercial sample was carried out as previously described for the voltammetric method. The measurements in 292 nm were performed taking out

aliquots of this solution, with subsequent dilution in acidified water pH 4 (CODEVILLA *et al.*, 2011b).

3 I RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Support Electrolyte and pH

The electrochemical response of the LC 0.50 µmol L^{-1} in HMDE was studied in acetate buffer 0.10 mol L^{-1} (pH 4), phosphate buffer 0.10 mol L^{-1} (pH 4), and H_2SO_4 0.10 mol L^{-1} (pH 1). H_2SO_4 0.10 mol L^{-1} was considered the most adequate support electrolyte for the development of the methodology. Due to the significant increase in the intensity of current and peak potential closest to zero. This condition is desirable as in this region there is lower interference in the baseline (Figure 2A).

The pH of the support electrolyte was varied by adding NaOH 2.0 mol L^{-1}. It can be observed a displacement of the peaks to the most cathode regions with the increase of the pH of the medium, apart from a decrease in the intensity of the peak currents, indicating that protons may be involved in the reaction (Figure 2B), probably due to the reduction of the amide group (LAGERON *et al.*, 1994). As the intensity of the signal is decreased with the increase of pH, it was decided to use H_2SO_4 0.10 mol L^{-1} as the support electrolyte to obtain better sensitivity.

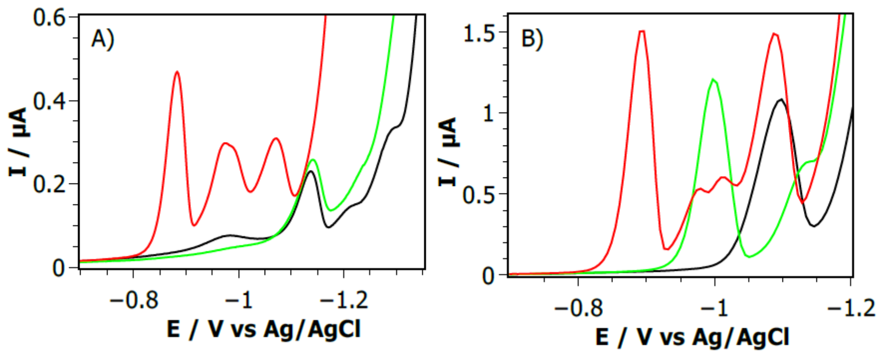


Figure 2: A) square-wave cathodic stripping voltammograms of LC 0.50 µmol L^{-1} in different electrolytes. Red: H_2SO_4 0.10 mol L^{-1}; green: acetate buffer 0.10 mol L^{-1} (pH 4); black: phosphate buffer 0.10 mol L^{-1} (pH 4). B) Square-wave stripping voltammograms of LC 1.5 µmol L^{-1} in H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} at different pH. Red: pH 1.00; green: pH 2.05; black: pH 2.99. Experimental conditions: accumulation potential -0.8 V, accumulation time 30 s, equilibration time 10 s, scan increment 6 mV, pulse amplitude 40 mV, frequency 120 Hz.

3.2 Cyclic voltammetry

The voltammetric behavior of LC was studied by using cyclic voltammetry at different scan rates. The presence of four peaks of reduction in -0.93, -1.00, -1,03, and -1.11 V can be observed (Figure 3). With the increase of the scan rate, the intensity of the peaks

increases, but in a non-linear way. Also, there are no anodic peaks, and the cathodic peaks suffer a displacement to the most negative regions with the increase of the scan rate. These characteristics indicate that the reduction process of LC occurs irreversibly (GOSSER JUNIOR, 1993).

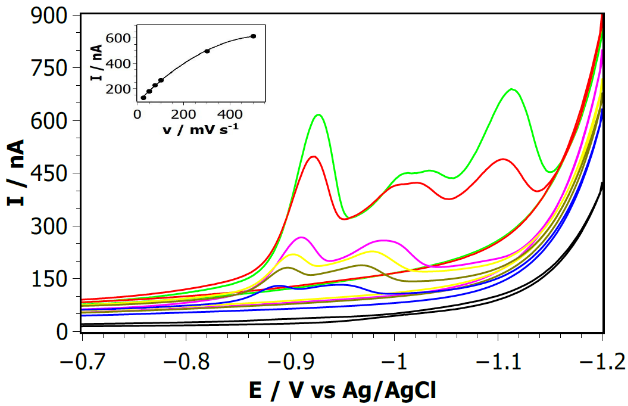


Figure 3: Cyclic voltammograms of 1.0 µmol L^{-1} of LC in H_2SO_4 0.10 mol L^{-1}. Black: support electrolyte at 100 mV s^{-1}; blue: 25 mV s^{-1}; dark yellow: 50 mV s^{-1}; yellow: 75 mV s^{-1}; pink: 100 mV s^{-1}; red: 300 mV s^{-1}; green: 500 mV s^{-1}. Conditions: Eac -0.8 V; accumulation time 30 s;equilibration time 10 s.

There is a linear relationship (r = 0.999) between the logarithm of the peak current log Ip and the logarithm of the scan rate log v (Figure 4A). The angular coefficient of the line is 0.53, indicating that the process of reduction of LC on the surface of the HMDE must be controlled by the diffusion since the value obtained for the slope of the line is close to the value 0.50, which is typical of processes controlled by diffusion. It was noticed that there is a linear relationship (r = 0.999) between the peak current I_P, and the square root of the scan rate $V^{1/2}$ (Figure 4B), such a fact which also indicates that the electrochemical process of LC occurs being controlled by the diffusion (GOSSER JUNIOR, 1993).

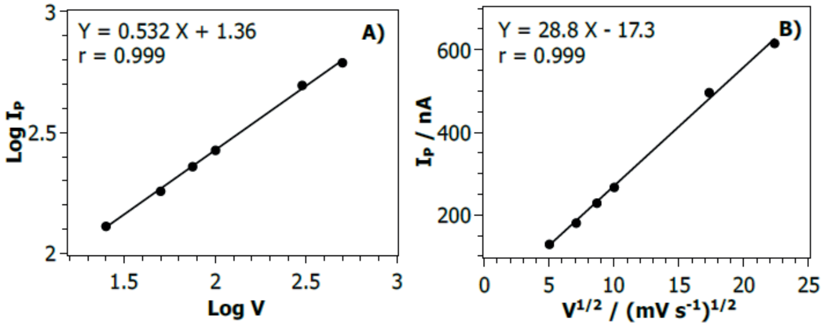


Figure 4: A) The relationship between the logarithm of the peak current and the logarithm of the scan rate. B) The relationship between the peak current and the square root of the scan rate.

3.3 Optimization of the SWCSV Operation Parameters and validation

For the determination of LC, the SWCSV was chosen. To obtain a better voltammetric signal, parameters of the technique were optimized, and the data regarding this optimization are shown in Table 1. After being optimized, the parameters were used for the validation of the methodology developed.

Parameters	Values investigated	Value selected
Accumulation potential	-0.8 – 0 V	-0.8 V
Accumulation time	20 – 100 s	40 s
Equilibration time	0 – 12 s	7 s
Amplitude	10 – 100 mV	60 mV
Scan increment	2 – 10 mV	6 mV
Frequency	10 – 140 Hz	100 Hz

Table 1: Data of the optimization of the SWCSV parameters.

Figure 5A presents the square-wave cathodic stripping voltammograms for different concentrations of LC in H_2SO_4 0.10 mol L^{-1}. There is no increase in the voltammetric signal in concentrations higher than 1.0 µmol L^{-1}, probably because of the saturation of the mercury drop due to the accumulation of LC, since the LC molecule has a high molar mass (1035.206 g mol-1).

To prove the linearity of the technique, an ANOVA linear regression was carried out using the Minitab® 16.2.2 statistical software to the data of the calibration curve referring to the peak whose potential is closest to zero, as in this region there is lower interference in the baseline. For a model not to present a lack of adjustment, the value of the coefficient of

determination (R^2) must be close to 100%, the f value of the regression (f_r) must be higher than the value tabulated and the f value of lack of adjustment must be lower than the value tabulated.

For the interval of concentration of 0.15 – 1.0 µmol L^{-1}, a coefficient of determination equal to 98.6% was obtained, such a value that is close to 100%, which is desirable (Figure 5B). An f test was carried out for a confidence interval of 95%. The f value of the regression found was 1337.12 such a value that is higher than the tabulated one (4.38). The f value of lack of adjustment found was 2.36, which is lower than the tabulated one (2.96). This fact proves the linearity of the technique in this range of concentration, and the determination of LC in this concentration interval can be carried out.

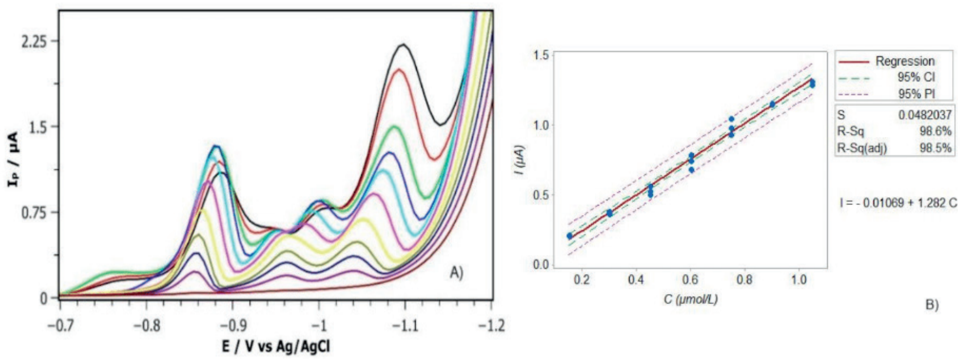


Figure 5: A) Voltammograms of SWCSV for LC, additions of 0.15–1.5 µmol L^{-1} in 0.10 mol L^{-1} H_2SO_4. Wine: support electrolyte; purple: 0.15 µmol L^{-1}; dark blue: 0.30 µmol L^{-1}; dark yellow: 0.45 µmol L^{-1}; yellow: 0.60 µmol L^{-1}; pink: 0.75 µmol L^{-1}; cyan: 0.90 µmol L^{-1}; blue 1.0 µmol L^{-1}; green: 1.2 µmol L^{-1}, red: 1.3 µmol L^{-1}; black: 1.5 µmol L^{-1}. B) cathodic peak current as a function of LC concentration. Experimental conditions: accumulation potential -0.8 V, accumulation time 40 s, equilibration time 7 s, scan increment 6 mV, pulse amplitude 60 mV, frequency 100 Hz.

The values calculated for the LOQ and the LOD were 1.4×10^{-8} mol L^{-1} and 4.6×10^{-9} mol L^{-1}, respectively. The inter-day precision was calculated by the measurement of 5 solutions of LC 0.15 µmol L^{-1}, on the same day, and the value of relative standard deviation was equal to 2.9%. The inter-day precision was evaluated by the measurement of five solutions of LC 0.15 µmol L^{-1} on different days, and a value of relative standard deviation equal to 5.8% was obtained. Both, the values of the relative standard deviation of intra-day precision and inter-day precision, were lower than the maximum accepted by the AOAC for this range of concentration, which is 15% (AOAC, 2016).

In Table 2, some analytical parameters are shown, and they refer to methods employed for the determination of LC in pharmaceutical formulations. When comparing the techniques, it can be noticed that the method proposed in this article has better sensitivity, being possible to detect far lower amounts of LC than the ones described by other methods.

Technique	Linearity (µg mL^{-1})	LOD (µg mL^{-1})	References
UV	5 - 35	-	CODEVILLA *et al.*, 2011b
LC	10 - 80	-	CODEVILLA *et al.*, 2011a
CZE	20 - 80	1.36	CODEVILLA *et al.*, 2012
SWCSV	0.16 – 1.09	0.0047	This article

Table 2: Comparison of the methods for the determination of LC in pharmaceutical formulations.

The accuracy was evaluated by addition and recovery tests in samples of pills containing LC. For the calculation of recovery, the following formula was used: REC= (C1 – C2) x 100 /C3, where REC is recovery, C1 is the concentration found after the addition, C2 is the concentration found before the addition, and C3 is the added concentration. The recovery values obtained (Table 3) were higher than 80%, such a value that is within the range accepted by the AOAC for this range of concentration (AOAC, 2016).

Sample	Added (µmol L^{-1})	Found (µmol L^{-1})	Recovery (%)	RSD (%)
Tablets	0	0.21	-	3.7
	0.15	0.35	93	1.3
	0.30	0.45	80	4.4
	0.45	0.59	84	7.5

Table 3: Determination of LC in tablet sample (80 mg per tablet) by the recovery method.

The method proposed was compared to the UV method (CODEVILLA *et al.*, 2011b). To do so, an analytical curve from 1.0 to 20 µg mL^{-1} of LC was built (figure 6). The linearity of the technique was determined with an ANOVA linear regression using the Minitab® 16.2.2. statistical software.

For the concentration interval from 1.0 to 20 µg mL^{-1}, a determination coefficient equal to 99,5% was obtained, such a value that is close to 100% (Figure 6). The f test was performed for a confidence interval of 95%. The f value of the regression found 3508.88 is higher than the tabulated one (4.49). The f value of lack of adjustment found 1.28 is lower than the tabulated one (3.26), proving the linearity of the technique in this range of concentration.

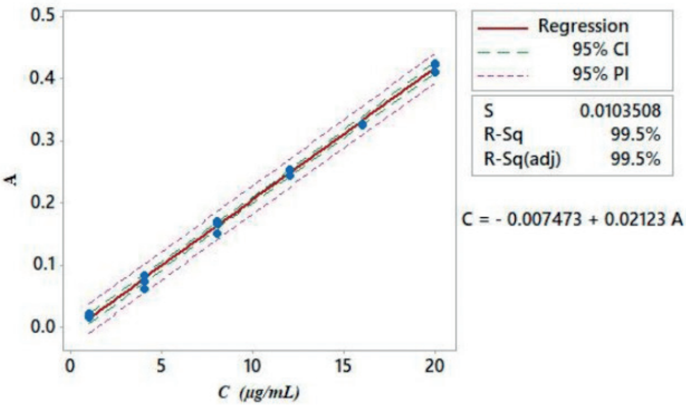


Figure 6: Measurements of UV absorption (292 nm) with different concentrations of LC.

The results obtained by the SWCSV and UV methods were compared through a paired t-test, the t value found was equal to 2.97, which is lower than the t tabulated one (3.18), for a confidence level of 95%. This demonstrates that the method was equivalent to the UV one, and it can be employed in the determination of LC in pharmaceutical formulations.

4 | CONCLUSION

The determination of LC in pharmaceutical formulations using SWCSV with HMDE was successfully achieved. By using H_2SO_4 0.10 mol L^{-1} as a supporting electrolyte, peaks with a higher current signal can be obtained in comparison with the other electrolytes studied. After the optimization of the SWCSV parameters, the method was validated presenting satisfactory precision and accuracy, according to the validation guidelines followed. The LOQ and LOD values found were 1.4×10^{-8} mol L^{-1} and 4.6×10^{-9} mol L^{-1}, respectively, and they were lower than the ones obtained by other methods. The method developed can be efficiently employed in the determination of LC in pills, at a low cost, when compared to chromatography, which is normally used in the determination of organic compounds; besides the simplicity of implementation, the method is fast and sensitive.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank “Cristália Produtos Químicos Farmacêuticos LTDA” for gently giving the standard of LC. J.S.C thanks the “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” (CAPES) for the master’s scholarship granted. S.P.Q thanks the “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico” (CNPq) for the “productivity in

research" scholarship granted. "This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001".

REFERENCES

AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Guideline for Standard Method Performance Requirements: Appendix F**, 2016.

CAÇAR, C.; DURMUS, Z.; KILIÇ, E. **Electrochemical Behavior of Trazodone at Mercury and Glassy Carbon Electrodes and Voltammetric Methods for its Determination**. Asian J. Chem., v. 26, p. 1931-1937, 2014.

CODEVILLA, C. F.; LEMOS, A. M.; DELGADO, L. S.; ROLIM, C. M. B.; ADAMS, A. I. H.; BERGOLD, A. M. **Development and Validation of a Stability-Indicating LC Method for the Assay of Lodenafil Carbonate in Tablets**. J. Chromatogr. Sci., v. 49, p. 502-507, 2011a.

CODEVILLA, C. F.; CASTILHOS, T. S.; FRÖEHLICH1, P. E.; BERGOLD, A. M. **Development and Validation of a UV-Spectrophotometric Method for the Determination of Lodenafil Carbonate in Tablets and Comparison with the LC-method**. Journal Of Pharmacy Research, v. 4, n. 7, p. 2368-2370, 2011b.

CODEVILLA, C.F; FERREIRA, P.C.L.; SANGOI, M.S.; FRÖEHLICH, P.E.; BERGOLD, A.M. **Lodenafil carbonate tablets: optimization and validation of a capillary zone electrophoresis method**. J. Braz. Chem. Soc., v.23, n.11, p. 2114-2121, 2012.

CODEVILLA, C. F.; CASTILHOS, T. S.; BERGOLD, A. M. **A review of analytical methods for the determination of four new phosphodiesterase type 5 inhibitors in biological samples and pharmaceutical preparations. Brazilian Journal Of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, n. 1, p. 1-11, 2013.

CUELLAR, M.; BETANCOURTH, J. M.; PFAFFEN, V.; ORTIZ, P. I. **Response surface methodology for optimisation of 4,6-Dinitro-o-cresol quantification using hanging mercury drop electrode. International Journal Of Environmental Analytical Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 74-86, 2019.

DAVIS, J. E.; NUNES, K. P.; STALLMANN-JORGENSEN, I.; WEBB, R. C. Current Perspectives on Pharmacotherapy Treatments for Erectile Dysfunction. In: NUNES, K. P. (Ed.). **Erectile Dysfunction - Disease-Associated Mechanisms and Novel Insights into Therapy.** [s.l.]: Intech, 2012. Cap. 8. p. 145-160.

DEMIR, E.; İNAM, R. **Voltammetric behavior of bupirimate fungicide and its square wave voltammetric determination. Ionics,** v. 22, n. 2, p. 269-276, 2015.

EŞ, Z; TAŞDEMIR, I. H. **Reduction behavior of fenoxaprop-p-ethyl and its voltammetric determination.** Turk. J. Chem., v. 39, p. 54-63, 2015.

GÓMEZ, M.; ARANCIBIA, V.; ALIAGA, M.; NÚÑEZ, C.; ROJAS–ROMO, C. **Determination of Sudan I in drinks containing Sunset yellow by adsorptive stripping voltammetry. Food Chemistry**, v. 212, p. 807-813, 2016.

GOSSER JUNIOR, K. D. **Cyclic Voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: VCH, 1993. 154p.

HASANAIN, A. F. A.; MAHDY, R. E.; MAHRAN, A. M. A.; SAFWAT, A. S. M.; MOHAMED, A. O.; ABDEL-AAL, S. M. **Erectile dysfunction in patients with nonalcoholic fatty liver disease. Arab Journal Of Gastroenterology**, v. 18, n. 1, p. 21-24, 2017.

HIGSON, S. P. J. **Química analítica**. São Paulo: McGraw-Hill, 2009. 452p.

KABLAN, S. E.; ÖZALTđN, N. Voltammetric Determination of Cefuroxime Axetil in Pharmaceuticals Using Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode and Hanging Mercury Drop Electrode. **Russian Journal Of Electrochemistry**, v. 55, n. 4, p. 305-313, 2019.

LARGERON, M.; AUZEIL, N.; BACQUÉ, E.; FLEURY, M. B. **Influence of steric crowding on the electrochemical reduction of substituted tertiary pyridylcarboxamides in aqueous acidic medium**. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, n. 3, p. 495-502, 1997.

NUNES, C. N.; DOS ANJOS, V. E.; QUINÁIA, S. P. **Determination of Diazepam and Clonazepam in Natural Water - A Voltammetric Study**. Electroanalysis, v. 30, n. 1, p. 109-118, 2018.

RODRIGUES FILHO, G.; ALMEIDA, F.; RIBEIRO, S. D.; TORMIN, T. F.; MUÑOZ, R. A. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; BARUD, H. **Controlled release of drugs from cellulose acetate matrices produced from sugarcane bagasse: monitoring by square-wave voltammetry. Drug Development And Industrial Pharmacy**, v. 42, n. 7, p. 1066-1072, 2015.

SCAGLIONE, F.; DONDE, S.; HASSAN, T. A.; JANNINI, E. A. **Phosphodiesterase Type 5 Inhibitors for the Treatment of Erectile Dysfunction: Pharmacology and Clinical Impact of the Sildenafil Citrate Orodispersible Tablet Formulation. Clinical Therapeutics**, v. 39, n. 2, p. 370-377, 2017.

CAPÍTULO 8

DESENVOLVIMENTO DE BIOFILMES PARA CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DA LARANJA PÊRA

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 09/03/2021

Taís Port Hartz
Universidade Feevale, Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas - ICET

RESUMO: O seguinte artigo aborda um problema ambiental no qual os frutos após sua colheita tem uma vida de prateleira muito curta. Neste quesito, o objetivo da pesquisa foi o desenvolvimento de Biofilmes para conservação pós-colheita da laranja Pêra, utilizando uma solução polimérica amido 2% e Amido\Quitosana (2:1), estes biofilmes foram criados com a finalidade de prolongar a vida útil dos frutos pós-colheita e, através de análises de pH, sólidos solúveis totais (SST), aspecto visual e textura foi avaliado o potencial dos biofilmes desenvolvidos utilizando os frutos "controle" como referência de análises. Os resultados mostraram que o pH se manteve constante ao longo do experimento e o aspecto visual dos frutos contendo o recobrimento não se modificaram em comparação aos frutos sem biofilme.
PALAVRAS - CHAVE: Biofilmes; quitosana; amido; revestimentos.

DEVELOPMENT OF BIOFILMS FOR POST-HARVEST CONSERVATION OF ORANGE PEARS

ABSTRACT: The following article addresses an environmental problem where fruits after harvest have a very short shelf life, so the objective of the research was the development of biofilms for post-harvest conservation of orange pear using a polymer solution 2% Chitosan (2: 1), these biofilms were created with the purpose of prolonging the life of the fruits post-harvest, these biofilms were created with the purpose of extending the useful life from post-harvest fruits and,through pH analysis,total soluble solids(TSS),visual aspect and texture,the potencial of biofilms developed using "control" fruits as na analysis reference was evaluated.The results showed that the pH remained constant throughout the experimente and the visual aspect of the fruits containing the coating did not change compared to the fruits without biofilm.
KEYWORDS: Biofilms; chitosan; starch; coatings.

INTRODUÇÃO

Em razão da rápida perda de qualidade pós-colheita há uma grande limitação ao atendimento do mercado de frutas frescas. Devido à estrutura frágil e alta atividade respiratória dos frutos, sua vida pós-colheita é relativamente curta, sendo preferível que os frutos sejam comercializados na forma industrializada.

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente pelo desenvolvimento de formulações de filmes e coberturas comestíveis aplicáveis à superfície de produtos perecíveis, como frutas e hortaliças. Esse fato advém da demanda crescente dos consumidores por produtos com elevada qualidade e vida útil

prolongada. Também tem sido consideradas a redução no uso de embalagens descartáveis que não são biodegradáveis e a melhoria no sistema de embalagens recicláveis (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

O conhecimento da fisiologia pós-colheita dos frutos é de grande relevância para ampliar seu tempo de armazenamento sem, no entanto, alterar suas características físicas, organolépticas e nutricionais. Após a colheita muitos são os fenômenos fisiológicos que ocorrem durante o amadurecimento dos produtos vegetais, destacando-se entre eles, a respiração.

Depois da colheita, a respiração assume o papel principal e o fruto não depende mais da Absorção de água e minerais pelas raízes, nem da condução pelos tecidos vasculares e tampouco da atividade fotossintética das folhas. A intensidade respiratória indica a velocidade com que se desenvolve o metabolismo, ou seja, altas taxas respiratórias estão geralmente associadas à curta vida de armazenamento. O objetivo desta pesquisa foi o desenvolvimento de Biofilmes de amido e amido/quitosana para possível uso no prolongamento da vida pós-colheita da laranja-pêra.

A laranja Pêra é a mais importante variedade cítrica brasileira, sendo utilizada pela indústria e para os mercados internos e externos de fruta fresca. Para indústria, seu rendimento industrial é muito bom, e as qualidades de seu suco tornaram-na preferida, além de sua época de produção, entre as precoces e as tardias. É uma rica fonte de vitamina C, que contribui para a manutenção da nossa saúde. Além dessa propriedade, a fruta ainda apresenta magnésio, potássio e betacaroteno em sua composição. Os nutrientes presentes na laranja agem como antioxidantes naturais, contribuindo para a prevenção dos diversos problemas cardiovasculares e até mesmo do câncer. (BRAZ, 2014).

METODOLOGIA

Iniciou-se a pesquisa com a preparação das soluções poliméricas de amido 2% e amido/quitosana (2:1), após foi realizada a colheita dos frutos e então eles foram lavados, deixados secar naturalmente, pesados e imersos na solução filmogênica para a formação do Biofilme.

Ficaram imersos por aproximadamente 1 minuto e retirados para secar, neste mesmo dia segui-se com a análise de tempo zero que foi realizada em triplicata, como mostra a figura 1 :

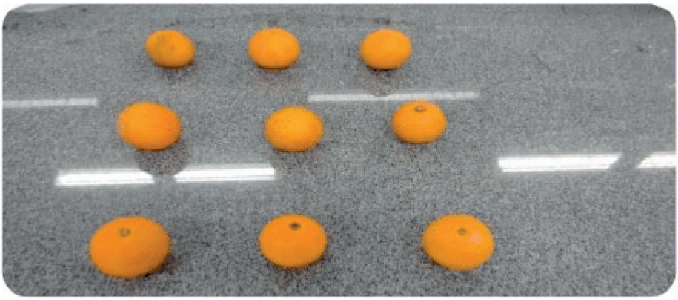


Figura 1: Análise em triplicata

Fonte : Autoria Própria

Sempre nesta lógica, os frutos da primeira linha foram designados controle (frutos sem biofilme), a segunda linda frutos imersos no amido e a terceira os imersos na solução Amido/quitosana.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados mostraram que o pH se manteve constante ao longo do tempo do experimento, os valores dos sólidos solúveis totais (SST) aumentaram para as amostras controle devido à desidratação do fruto, e se mantiveram nas amostras contendo os biofilmes.

A aparência visual dos frutos foi modificando com o tempo, mas com o biofilme de amido/quitosana no último dia de análise manteve as laranjas com boa aparência visual comparado com as frutas controle (sem o biofilme). A figura 2 demonstra os resultados descritos sendo: A/Q (amido/quitosana), A (amido),C (controle).

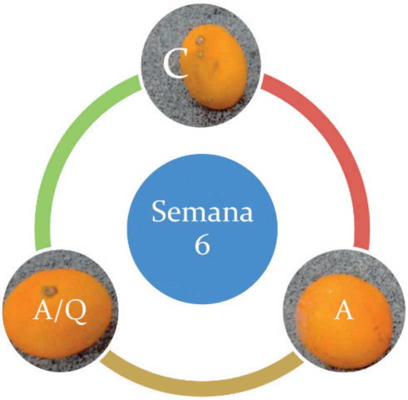


Figura 2: Análise aspecto visual frutos com recobrimento.

Fonte: Autoria Própria

CONCLUSÕES

As características de uma cobertura para que respondam de forma satisfatória como barreiras dependem não somente do material em si, mas igualmente do produto a ser revestido, cuja fisiologia tem um papel relevante nas condições de conservação. Através dos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que os biofilmes de amido e amido/quitosana tem potencial para uso como coberturas de proteção para esse tipo de fruta.

REFERÊNCIAS

[1] BRAZ, J. **FOOD TECNOOL**. Campinas: 2014, v17, pag.87-97.

[2] ASSIS. O.B. G e BRITTO. D.Revisão:Coberturas comestíveis protetoras em frutas:fundamentos e aplicações. Campinas: 2014, v.2, p.87-97.

[3] CARVALHO, SILVA, Rômulo. Biofilme Comestível Biodegradável de Amido de Mandioca e Refrigeração reduzem dano larval em Mosca-das-frutas. **Cruz das Almas,** BA, 2010.

[4] ARAÚJO, JÚLIO, M.A. **QUÍMICA DOS ALIMENTOS: TEORIA E PRÁTICA.** 6.ed. Viçosa,MG:UFV,2015.688p.

CAPÍTULO 9

DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA DE TORRA POR ANÁLISE TÉRMICA

Data de aceite: 01/06/2021

Data de submissão: 05/05/2021

Francisco Raimundo da Silva
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara / SP
http://lattes.cnpq.br/1118774970918126

Weverton Campos Nozela
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara / SP
http://lattes.cnpq.br/3119700350158137

Diógenes dos Santos Dias
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara / SP
http://lattes.cnpq.br/4838668224742057

Clóvis Augusto Ribeiro
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara / SP
http://lattes.cnpq.br/8498310891810082

RESUMO: Biocarvões de resíduos de casca de amendoim foram obtidos utilizando-se torrefação com taxa de aquecimento de 10°C/min até temperatura final de 280°C e tempo de retenção de 30 min em restrição de oxigênio. Estes parâmetros de torra foram obtidos por determinação de estabilidade térmica por análise termogravimétrica TG/DTG aplicando-se razão de aquecimento de 10°C/min e variação da temperatura final de 180°C a 300°C em atmosfera de nitrogênio de forma a obter maior rendimento de sólidos após a torra. Após seleção das temperaturas, foram obtidos biocarvões nas temperaturas finais de 260°C, 280°C e 300°C, e submetidos a teste de estabilidade em meio aquoso para verificação de sua integridade após 24h. O biocarvão obtido em 280°C, aprovado no teste de estabilidade, foi submetido a ensaios de remoção de cor e turbidez de água bruta e apresentou eficiência de remoção de cor (22,1%), turbidez (86,6%), e ferro (61,4%), desempenho similar ao carvão antracitoso.

PALAVRAS - CHAVE: torrefação, biomassa, análise termogravimétrica.

DETERMINATION OF ROAST TEMPERATURE BY THERMAL ANALYSIS

ABSTRACT: Biochars from peanut shell residues were obtained using torrefaction at a heating rate of 10°C/min to a final temperature of 280°C and a retention time of 30 min under oxygen restriction. These roasting parameters were obtained by thermal stability determination by TG/DTG thermogravimetric analysis by applying heating rate of 10°C/min and final temperature variation from 180 °C to 300° C in nitrogen atmosphere in order to obtain higher solids yield after roasting. After temperature selection, biochars were obtained at the final temperatures of 260 ° C, 280 ° C and 300 ° C, and subjected to aqueous stability testing to verify their integrity after 24h. The biochar obtained at 280°C, passed the stability test, was submitted to color removal and

raw water turbidity tests and presented color removal efficiency (22.1%), turbidity (86.6%), and iron (61.4%), performance like anthracite coal.
KEYWORDS: torrefaction, biomass, thermogravimetric analysis.

1 I INTRODUÇÃO

Uma das medidas de manutenção da saúde pública é fornecer à população acesso à água tratada de forma eficaz e que garanta a satisfação de suas necessidades básicas como alimentação, profilaxia, asseio, limpeza dos ambientes (ANDRADE, SILVA e OLIVEIRA, 2014). Desta forma, para que tal ocorra, as estações de tratamento de água (ETAs) devem atender a uma série de requisitos como dimensões adequadas, impermeabilização de boa qualidade, canais de escoamento bem calculados, e o uso de insumos destinados ao contato primário com a água a ser tratada atendendo à normas de qualidade nacionais e quando cabível internacionais (BRASIL, 2017). De grande importância para o tratamento de água é a qualidade do carvão utilizado nos filtros, sendo este determinante para a eficiência do tratamento (KURODA, JÚNIOR, *et al.*, 2005).

O carvão comumente utilizado em plantas de tratamento de água é o carvão antracitoso, que é de origem mineral. Este possui alta resistência ao cisalhamento a que são submetidos nos leitos filtrantes, dureza e rigidez estrutural. Embora sua área de superfície e porosidade não sejam altas, seu custo é acessível e possui boa oferta de fornecedores. Alguns trabalhos têm apontado o potencial do uso de biocarvões de resíduos em plantas de tratamento de água potável (DIAS, 2007) e ou remoção de poluentes específicos, sendo uma alternativa economicamente viável para países em desenvolvimento, onde os investimentos nas instalações e na melhoria da qualidade são precários (GWENZI, 2017).

O uso de resíduos para preparo de biocarvões satisfaz as orientações de legislações, como o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (CIVIL, 2010), as quais encorajam e sistematizam o reúso, quando possível, de resíduos de forma sustentável e ambientalmente correta. Devido à falta de padronização e sistematização de seu uso (DIAS, 2007), o biocarvão de resíduos ainda não é uma realidade nas ETAs, porém alguns trabalhos apresentaram remoção de azul de metileno com biocarvão da blenda entre lodo de esgoto e serragem de pinus (CHENG, 2013), adsorção eficiente de fenol e azul de metileno por carvão de casca de café e ativado com $ZnCl_2$ (BRUM, 2008), adsorção de diclofenaco com biocarvão da casca da batata inglesa ativado com K_2CO_3 (BERNARDO, 2016) e muitos outros trabalhos indicam a viabilidade de se utilizar biocarvões de resíduos de biomassas agrícolas diretamente em ETAs.

O uso de biocarvões deve ser encorajado e investigado na produção de água potável e ter aferida sua influência na água final, tanto nos aspectos microbiológico, atenuação das concentrações de orgânicos, inorgânicos, organolépticos, subprodutos da desinfecção por cloro, pesticidas, herbicidas, hormônios e medicamentos, cujos metabólitos e o excedente

são eliminados via urinária (GWENZI, 2017).

Biocarvões de matrizes lignocelulósicas normalmente são desenvolvidos e testados utilizando um composto orgânico (GUILARDUCI, 2006), metais (AMIN, 2018), fármacos (BERNARDO, 2016) e corantes (TU, 2017).

A grande prioridade de um carvão no tratamento de água é a remoção de cor e turbidez remanescentes dos processos de coagulação, floculação e decantação em ETAs cujo manancial é superficial ou subterrâneo. Esses dois parâmetros são indicadores da presença de matéria orgânica na água superficial. Demais substâncias são também importantes, porém, não é produtivo eliminá-las totalmente no processo de tratamento principal, mas na fase de polimento, onde parcela significativa da matéria orgânica tenha sido removida e consequentemente, grande parcela das substâncias indesejáveis à água potável.

Deve-se frisar que uma planta de tratamento de água não é adequada para remoção de uma infinidade de substâncias. O propósito principal desta é tornar a água proveniente de manancial superficial ou subterrânea potável, respeitando determinado nível de contaminantes presentes (BRASIL, 2017) e que não são complemente removidos. Sendo assim, os biocarvões produzidos neste trabalho foram avaliados quanto à sua adequação para remoção de cor, turbidez e ferro de água bruta (água não tratada).

2 I MATERIAIS E MÉTODOS

A biomassa empregada no estudo foi o resíduo de casca de amendoim, e o processo de desenvolvimento dos biocarvões consistiu em submeter a amostra de resíduo ao processo de pirólise lenta e baixa temperatura, torrefação, o qual forneceu altos rendimentos em sólidos, em um forno programável EDG-EDGCON 5P, FV-2-EDG Equipment and Controls Inc, em restrição de oxigênio, seguindo razão de aquecimento 10°C/min, com temperaturas de residência (180 a 300°C) e tempos de residência de 30 min.

2.1 Materiais

2.1.1 Biomassa de casca de amendoim

2.1.2 Molde macho fêmea em aço com parafuso

2.1.3 Forno programável EDGCOM

2.1.4 Analisador SDT 2960 TA Instruments

2.1.5 Amostra de água bruta de manancial superficial

2.1.6 Turbidímetro DLT-WV Dellab

2.1.7 Colorímetro DM-Cor Digimed

2.1.8 Espectrofotômetro DR-2000 HACH

2.2 Metodologia

2.2.1 Coleta da biomassa de casca de amendoim

Foram coletadas amostras de casca de amendoim da fazenda Santa Terezinha em Pradópolis/SP. As amostras foram secas em estufa a 100 ºC por 24h, trituradas em moedor de facas rural.

2.2.2 Beneficiamento da biomassa de amendoim.

Após tritura, a casca de amendoim foi peneirada em uma Peneira de Teste de Laboratório A Bronzinox, abertura 2.00mm. Após esta etapa, estes resíduos (BMA) foram reservados para a formação de biocarvões e determinação termogravimétrica da temperatura de torra.

Foram confeccionados péletes de 50 mg em um molde macho-fêmea (Fig. 1) com diâmetro interno de 65 mm e prensados em prensa hidráulica (Fig. 2) com pressão de 1t, os quais foram usados para determinar a temperatura de torra dos péletes de casca de amendoim. O uso de péletes em determinação termogravimétrica fornece melhor resolução dos sinais analíticos.

2.2.3 Estabilidade térmica.

Foram avaliados por TG/DTG previamente antes dos procedimentos de torra, as melhores condições de rendimento de conteúdo carbonáceo através do estudo de estabilidade térmica das biomassas [13]. Para a determinação da temperatura final de torrefação por termogravimetria foi necessário planejar um procedimento variando a temperatura final e estabelecer tempos de retenção de forma a se obter um regime de torrefação da casca de amendoim de forma que o rendimento de sólidos seja maximizado. Os péletes obtidos em 2.2.2 foram levados à determinação de estabilidade térmica segundo procedimento 2.2.3 com rampas de aquecimento de 10° C/min até 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260°C, 280°C e 300°C.



Fig. 1. Molde de aço macho-fêmea.



Fig. 2. Prensa hidráulica

2.2.4 Formação dos biocarvões

Béqueres de 150mL foram preenchidos totalmente com cerca de 80 g de casca de amendoim, selados com papel alumínio e levados ao forno programável em restrição de oxigênio, seguindo razão de aquecimento 10°C/min, com temperaturas finais de 260, 280 e 300°C e tempo de retenção de 30 min.

2.2.5 Estabilidade em meio aquoso.

Para melhor seleção do biocarvão baseado na temperatura final de torra, foi necessário verificar sua estabilidade em meio aquoso (DIAS, 2018).

Desta forma três péletes de massa 500mg de cada um dos biocarvões de torrefação à 260ºC, 280ºC e 300ºC foram obtidos utilizando-se 4,0 t de pressão com moldes de aço macho e fêmea e postos em erlenmeyers com 100 mL de água deionizada por dois meses, com eventual agitação para verificar integridade.

2.2.6 Avaliação dos biocarvões.

A avaliação dos biocarvões foi efetuada de forma a obter a capacidade de remoção máxima de cor, turbidez e ferro no laboratório de análises pertencente ao tratamento de água do Departamento Autônomo de Água e Esgotos, em Araraquara/SP.

As análises de cor (ASSOCIATION, 2012) foram realizadas em um colorímetro Digimed DM-Cor, calibrado com padrões 0 mg, 10 mg, 50 mg, 100 mg e 500 mgPt-Co.L^{-1} da Specsol.

As análises de turbidez (ASSOCIATION, 2012) foram realizadas em um turbidímetro Dellab DLT-WV, calibrado com padrões 0,1 NTU, 10 NTU, 100 NTU e 800 NTU da HACH.

As análises de ferro (ASSOCIATION, 2012) foram realizadas em um espectrofotômetro HACH DR-2000, utilizando método interno pelo princípio da ortofenantrolina.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estabilidade térmica

Após o teste de estabilidade térmica foi encontrado que as temperaturas de 260ºC, 280ºC e 300ºC fornecem os melhores rendimentos de sólidos (Fig.3 e Fig. 4). Ao final das determinações termogravimétricas, foi possível observar, verificado o resíduo restante, que a torra ou queima de BMA começa a ocorrer a 240°C. No entanto, nesta temperatura, não houve suficiente formação de biocarvão. A partir de 260°C, foi observado formação de biocarvão em BMA.

3.2 Torrefação

Com base nestas determinações, foi possível predizer quais regimes de temperatura foram os mais adequados para proceder a torrefação da biomassa de casca de amendoim segundo procedimento. Foram testadas as temperaturas finais de 260ºC, 280ºC e 300ºC, com taxa de aquecimento de 10ºCmin^{-1} e tempo de retenção de 30 min na formação dos carvões em forno.

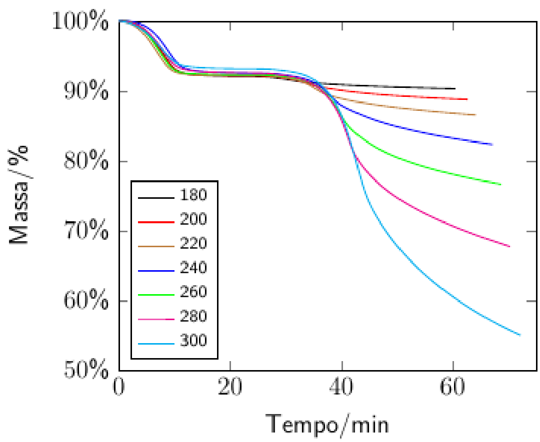


Fig. 3. Estabilidade térmica por TG.

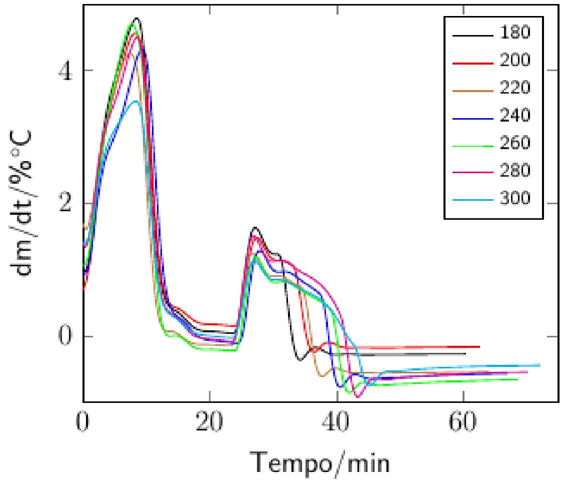


Fig. 4. Estabilidade térmica por DTG.

A torrefação a 10ºCmin^{-1} até 280ºC e retenção de 30 min produziu um biocarvão com melhor aspecto em relação a torrefação a 10ºCmin^{-1} até 260ºC e retenção de 30 min.

Em aspecto, os biocarvões produzidos com temperatura final de 280ºC e 300ºC apresentaram aparência de torra completa, enquanto o que foi produzido a 260ºC apresentou um aspecto de torra incompleta.

3.3 Estabilidade em água.

Os péletes de biocarvão obtidos a 280ºC e 300ºC afundaram imediatamente. Os péletes de biocarvão obtido a 260ºC afundaram após 15 min. Os péletes de biocarvão obtido a 300ºC apresentaram-se quebradiços após duas horas, levando a concluir que a torrefação nesta temperatura deteriora estruturas importantes da casca do amendoim, as quais favorecem a integridade do pélete em meio aquoso.

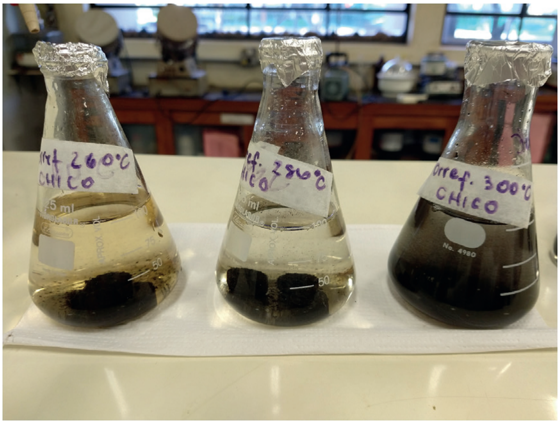


Fig. 5. Estabilidade em meio aquoso dos péletes de torrefação a 260°C, 280°C e 300°C.

Após dois dias verificou-se que os péletes de biocarvão obtidos a 260ºC e 300ºC apresentaram aspecto de quebradiços, e o pélete 260ºC liberou substância âmbar na água (Fig. 5). Os outros dois apresentaram-se límpidos. Após um mês, os péletes de biocarvão obtido a 280ºC apresentaram-se íntegros e a água límpida, demonstrando-se promissores para as próximas etapas.

A peletização do biocarvão de casca de amendoim se mostrou viável apenas depois da torrefação. Devido à sua heterogeneidade, decidiu-se que esta poderia ser melhorada peneirando a casca já triturada antes da torrefação, então foram usadas peneiras com granulometria de 1,0 mm e 2,0 mm para peneiragem da casca a ser torrada e o material se dividiu exatamente em massas iguais para as duas aberturas de 1,0 mm e 2,0 mm. Procedeu-se a torrefação com temperatura final de 280°C desses materiais e o que se observou foram dois biocarvões distintos, mas com aspecto bem homogêneo. Estes foram denominados BBMA1 (1,0 mm) e BBMA2 (2,0 mm).

3.4 Avaliação dos biocarvões.

Pesou-se 1,0 g dos biocarvões BBMA1, BBMA2 e CAT (carvão antracitoso) em triplicata em erlenmeyers de 125 mL, foram postos em agitação constante em cerca de 50 mL água bruta de manancial superficial com cor (96,3±1,3 mg_{PtCo}/L), turbidez (39,15±0,81uT) e ferro (2,30±0,08 mg/L). Após 24h, foram determinados cor, turbidez e ferro dissolvido para obter a taxa de remoção máxima destes parâmetros. Os resultados estão sumarizados na Fig. 6.

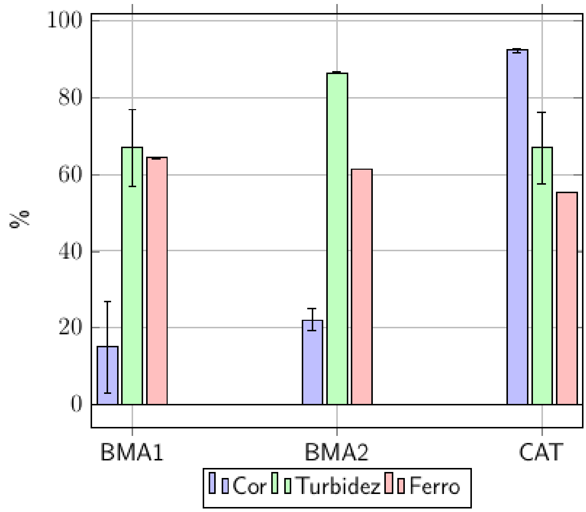


Fig. 6. Eficiência de remoção de cor, turbidez e ferro.

Destes resultados, foi possível verificar que embora a remoção de cor para o carvão CAT tenha sido superior, o desempenho dos carvões BBMA1 e BBMA2 apresentaram-se comparáveis a CAT para os parâmetros turbidez e ferro, o que indica que com as devidas otimizações, é possível substituir o carvão antracitoso por carvões de resíduos lignocelulósicos.

4 I CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível verificar que a análise térmica é muito útil para selecionar parâmetros para o tratamento térmico da biomassa. Após seleção de determinadas faixas de temperatura de torra, a estabilidade em meio aquoso verifica adequação dos biocarvões gerados.

Os biocarvões BBMA1 e BBMA2 apresentaram desempenho de remoção de turbidez e ferro comparáveis ao carvão antracitoso, usado em ETAS, sugerindo sua possível substituição.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, pelas instalações e ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara, pelo fornecimento das amostras de água e equipamentos analíticos.

REFERÊNCIAS

AMIN, M. T. . A. A. A. . S. M. Removal of copper and lead using banana biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 43, 2018. 5711-5722.

ANDRADE, C. F.; SILVA, C. M.; OLIVEIRA, F. C. **Gestão Ambiental Em Saneamento:** Uma Revisão Das Alternativas Para Tratamento E Disposição Do Lodo De Eta E Seus Impactos Na Qualidade Das Águas. V Congresso Brasileiro. Belo Horizonte/MG: [s.n.]. 2014. p. 1-11.

ASSOCIATION, A. P. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 2012. 1496 p.

BERNARDO, M. . R. S. . L. N. . M. I. . L. F. . B. M. K. S. . &. F. I. High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste. **International journal of environmental science and technology**, 13, 2016. 1989-2000.

BRASIL. **Portaria de Consolidação N5**. Brasília: Diário Oficial, 2017.

BRUM, S. S. . B. M. L. . S. V. L. D. . G. M. . G. M. C. . &. O. L. C. A. D. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, 31, 2008. 1048-1052.

CHENG, G. . S. L. . J. L. . P. L. X. . L. Z. H. . W. Y. X. . &. L. J. Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. **Desalination and Water Treatment**, 51, 2013. 7081-7087.

CIVIL, C. **LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010**. [S.l.]: [s.n.], 2010.

DIAS, D. S. . C. M. S. . T. L. D. . K. M. . &. R. C. A. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 131, 2018. 705-712.

DIAS, J. M. . A.-F. M. C. . A. M. F. . R.-U. J. . &. S.-P. M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, 85, n. 4, 2007. 833-846.

GUILARDUCI, V. V. D. S. . M. J. P. D. . M. P. B. . &. G. H. D. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, 29, 2006. 1226-1232.

GWENZI, W. . C. N. . N. C. . &. M. F. N. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of environmental management**, 2017. 732-749.

KURODA, E. K. et al. **Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Carlos: [s.n.]. 2005. p. 1-10.

TU, Y. . P. Z. . X. P. . L. H. . W. X. . Y. L. . &. H. J. Characterization and application of magnetic biochars from corn stalk by pyrolysis and hydrothermal treatment. **Bioresources**, 12, 2017. 1077-1089.

CAPÍTULO 10

DETERMINAÇÃO POR GC-MS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS VOLÁTEIS EM GALHOS E FOLHAS DE MANSOA HIRSUTA

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 22/03/2021

Nayra Micaeli dos Santos Sousa
Instituto Federal do Maranhão (IFMA), Núcleo de Investigação Aplicado as Ciências-NIAC
Campus Timon, Maranhão, Brasil
http://lattes.cnpq.br/6843655374169458

Patrícia e Silva Alves
Universidade Federal do Piauí (UFPI), Departamento de Química
Teresina, Piauí, Brasil
http://lattes.cnpq.br/0766902581240556

Paulo Sousa Lima Junior
Universidade Federal do Piauí (UFPI), Departamento de Química
Teresina, Piauí, Brasil
http://lattes.cnpq.br/8899108753755443

Joaquim Soares da Costa Junior
Instituto Federal do Piauí (IFPI), Campus Teresina Central, Piauí, Brasil
http://lattes.cnpq.br/4440769987459424

Christian Rilza Silva de Melo
Instituto Federal do Maranhão (IFMA), Núcleo de Investigação Aplicado as Ciências-NIAC,
Campus Timon, Maranhão, Brasil
http://lattes.cnpq.br/6513838500776931

Nerilson Marques Lima
Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, MG, Brasil
http://lattes.cnpq.br/0495456987994445

Antônia Maria das Graças Lopes Citó
Universidade Federal do Piauí (UFPI), Departamento de Química
Teresina, Piauí, Brasil
http://lattes.cnpq.br/9919214482621635

Teresinha de Jesus Aguiar dos Santos Andrade
Instituto Federal do Maranhão (IFMA), Núcleo de Investigação Aplicado as Ciências-NIAC,
Campus Presidente Dutra, Maranhão, Brasil
http://lattes.cnpq.br/8812730306785969

RESUMO: Existe um esforço mundial entre os pesquisadores para estudar e entender as propriedades fitoterapêuticas, antimicrobianas, antimutagênicas, anticâncer, antioxidantes, entre outras dos óleos essenciais. O objeto deste estudo foi extrair o óleo essencial das folhas e galhos de *Mansoa hirsuta* e realizar a análise química. As extrações dos óleos volateis foram feitas a partir do material vegetal e hidrodestilação com aparelho de *Clevenger* durante 4 horas seguido de análise da composição química através de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM). Os resultados mostraram que o óleo essencial de *Mansoa hirsuta* é composto principalmente pelos constituintes químicos 2-vinil-13-ditiano com abundância relativa respectivamente nas folhas e galhos de 11,13% e 87,25% e do trissulfeto de dialila nas folhas e galhos com 21,23% e 50,96% de abundância relativa.

PALAVRAS - CHAVE: Óleo essencial. Compostos voláteis. *Mansoa hirsuta*. CG-EM.

GC–MS DETERMINATION OF MAJOR VOLATILE COMPOUNDS IN MANSOA HIRSUTA BRANCHES AND LEAVES

ABSTRACT: There is a worldwide effort among researchers to study and understand the phytotherapeutic, antimicrobial, antimutagenic, anti-cancer, antioxidant properties, among other essential oils. The object of this study was to extract the essential oil from the leaves and branches of *Mansoa hirsuta* and carry out the chemical analysis. The extractions of volatile oils were made from vegetable material and hydrodistillation with Clevenger apparatus for 4 hours followed by chemical analysis using Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC/MS). The results showed that the essential oil of Mansoa hirsuta is mainly composed of the chemical constituents 2-vinyl-13-dithiane with relative abundance in the leaves and branches of 11.13% and 87.25%, respectively, and of the diaryl trisulfide in the leaves and branches with 21.23% and 50.96% relative abundance.
KEYWORDS: Essential oil. Volatile compounds *Mansoa hirsuta*. CG-MS.

1 I INTRODUÇÃO

O uso de ervas medicinais e aromáticas no tratamento de doenças infecciosas remonta a milhares de anos. Muitos dos metabólitos secundários de plantas demonstraram ter atividades biológicas importantes (BROOKS; BROOKS, 2014). O uso das plantas medicinais surge como uma alternativa complementar de baixo custo e alta eficácia para tratamento de diversas doenças (DUTRA et al., 2016), com efeitos colaterais baixos (AL-SAYED; ABDEL-DAIM, 2018).

Nesse sentido, os óleos essenciais (OEs) têm atraído atenção especial devido a sua complexa mistura de compostos orgânicos voláteis, que são sintetizados em tecidos glandulares específicos, para atrair animais para a dispersão de sementes e pólen e para proteger as plantas de estressores ambientais abióticos e bióticos, dessa forma, a sintetização nas plantas ocorrem como mecanismo de defesa para exercer atividades antifúngicas, antiparasitárias, antivirais e antibacterianas (GISMONDI et al., 2021; RAUT; KARUPPAYIL, 2014).

Segundo Gismondi et al. (2021), esses compostos são constituídos de derivados fenilpropanoides, consistem na fração lipofílica do fitocomplexo, incluindo terpenos e alguns compostos fenólicos. Definidos como um conjunto de elementos químicos que pertencem a diversas funções químicas distintas e compõem os elementos voláteis de vários órgãos das plantas que possuem características voláteis, lipofílicas, odoríferas e líquidas (SILVA, 2009). Em relação a sua composição química é variável entre as espécies e partes de um mesmo vegetal (MIRANDA et al., 2016).

Considerando a importância do uso de plantas medicinais, têm-se a espécie *Mansoa hirsuta* DC, conhecida como alho bravo no Brasil, é pertencente à família Bignoniaceae, endêmica do semiárido brasileiro (LEMOS; ZAPPI 2012) se destaca por sua popularidade e potencial de fitoquímica contra patologias inflamatórias e para a produção de alimentos

funcionais (SILVA, 2009). Na medicina tradicional, as folhas desta espécie têm sido utilizadas para controlar o diabetes (CHAVES; REINHARD, 2003, AGRA et al., 2008), a sua atividade antioxidante também foi demonstrada por Braga et al. (2000).

Devido suas propriedades biológicas, estudos sobre a composição química da *M. hirsuta* são necessários para uma valorização mais abrangente desta espécie vegetal como fonte de produtos farmacêuticos. Nesse contexto, o objetivo deste estudo se concentrou em identificar os compostos ativos dos óleos essenciais das folhas e galhos de *M. hirsuta* através da técnica de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas.

2 | MÉTODOS

2.1 Material Vegetal

O material botânico de *Mansoa hirsuta* foi coletado na região do Sítio do Mocò, situado a 20 km do município de São Raimundo Nonato-PI, (09°00’55’’ S e 42°41’58’’ W). A identificação do grupo e taxa ocorreu no Herbário Graziela Barroso (TEPB) da Universidade Federal do Piauí/UFPI e o material testemunho foi incorporado ao acervo do herbário, sob o número (TEPB.32.277).

2.2 Obtenção do Óleo Essencial

Os galhos e folhas de *Mansoa hirsuta* (alho-bravo) foram separados e submetidos à secagem *in natura* por cerca de duas semanas. Realizou-se a trituração em liquidificador seguido de moagem no moinho de facas. O material moído foi então submetido a processo de extração por hidrodestilação por um período de 4 h, em aparelho de tipo *Clevenger* modificado acoplado a um balão de 5 L, em uma temperatura de 60°Celsius. Os óleos obtidos foram centrifugados e secos com Na_2SO_4 anidro e calculado o rendimento do processo de extração.

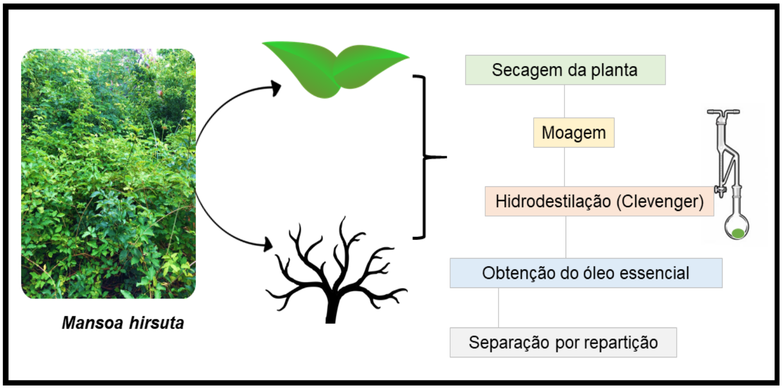


Figura 1: Fluxograma de obtenção do óleo essencial e análise da composição química do óleo essencial por (CG-EM).

Os constituintes voláteis foram analisados em cromatógrafo a gás da marca SHIMADZU modelo GC-17A acoplado a um espectrômetro de massas GCMS-QP5050A equipado com coluna capilar J&W Scientific DB-5 HT (95% metilpolisiloxano e 5% fenil, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,1 μm de espessura do filme da fase fixa). A programação de injeção e corrida das amostras foi injetor a 220 ºC, interface a 240 ºC e coluna programada para operar a 60 ºC, com elevação de temperatura de 3 ºC/min -1 até 240 ºC. Utilizou-se hélio como gás de arraste, mantido ao fluxo constante -1 de 1,0 mL min. Os constituintes voláteis foram identificados por comparação dos espectros de massas obtidos com os registros da biblioteca computacional Wiley229®, em comparação com os espectros disponíveis na (ADAMS, 2007), aplicando-se uma série homóloga de n-alcanos de cadeia linear, alifática (C9-C20), nas mesmas condições usadas para a injeção do óleo essencial.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produção de óleo essencial acontece por causa das estruturas secretoras especializadas como os canais oleíferos. Essas estruturas pode-se localizar em algumas partes da planta ou em toda planta (SCHINDLER et al., 2018).

No caso da *M. hirsurta* os resultados mostraram uma maior quantidade de óleo essencial nas folhas do que nos galhos. Os teores dos óleos essenciais (mg/100g) obtidos das folhas e galhos no processo de hidrodestilação estão demostrados na tabela 1.

Parte da planta	Pó (g)	Rendimento (mg)	Cor	Densidade	Rendimento total de O.E (%/g)
Folhas	100	187,7	Amarelo escuro	—	2,388
Galhos	294,8	74,4	Amarelo claro	X	1,358

Tabela 1: Rendimento da extração do óleo essencial das folhas e galhos e características físico químicas.

As figuras 2 e 3 mostram cromatograma do óleo essencial das folhas e galhos de *M. hirsuta.*

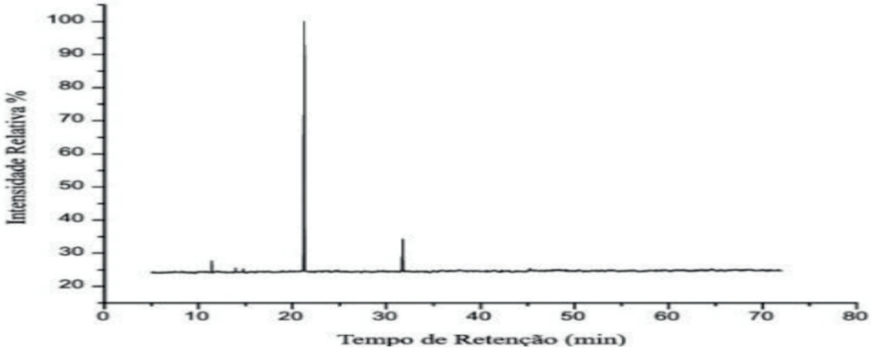


Figura 2**:** Cromatograma de íons totais (TIC) do óleo essencial das folhas de *Mansoa hirsuta.*

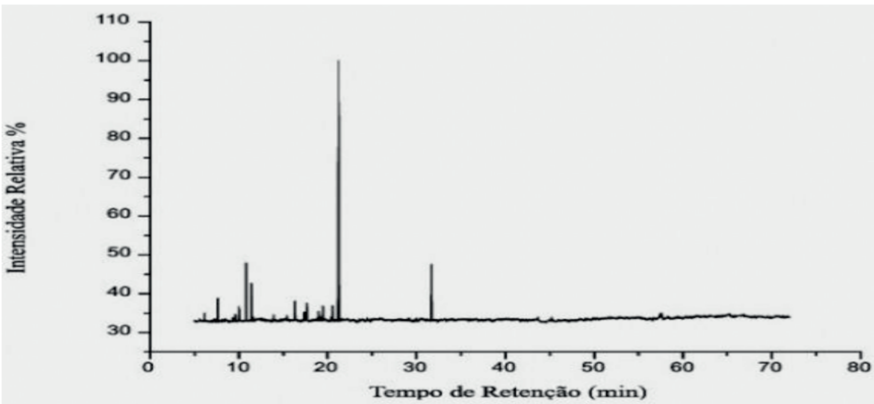


Figura 2:Cromatograma de íons totais (TIC) do óleo essencial dos galhos (B) de *Mansoa hirsuta.*

A identificação dos componentes voláteis de cada material vegetal foi feita por comparação computadorizada dos espectros de massas adquiridos com aqueles armazenados no banco de dados do sistema CG-EM (NIST107, NIST21, NIST08, NIST08 e WILEY). Da comparação dos espectros foi possível identificar 02 (dois) compostos voláteis majoritários nas folhas e 06 (seis) nos galhos.

A tabela 2 apresenta-se a composição química do óleo essencial de *Mansoa hirsuta* das folhas e galhos.

Parte da planta	Tempo de retenção (min)	Constituintes	Abundâcia relativa
Folhas	31,69	2-vinil-1,3-ditiano	11,13
	21,23	Trissufeto de dialila	83,28

Total identificado	94,41		
Galhos	7,63	Oct-1-en-3-ol	3,06
	10,79	Ácido 2-metil valerico	11,37
	11,40	Dissulfeto de dialila	7,27
	16,33	Ácido benzoico	3,63
	21,23	Trissulfeto de dialila	50,96
	31,69	2-vinil1,3-ditiano	10,96
Total identificado	87,25		

Tabela 2: Constituintes voláteis das folhas e galhos do alho bravo.

Destes compostos totais identificados (figura 3) alguns voláteis foram comuns as duas partes vegetais trabalhadas, tais como: 2-vinil 13-ditiano e trissulffeto de dialila (característicos do alho e cebola) ambos se encontram nas duas partes da planta eles fazem parte da formação dos produtos da alicina (FREEMAN; KODERA,1995).

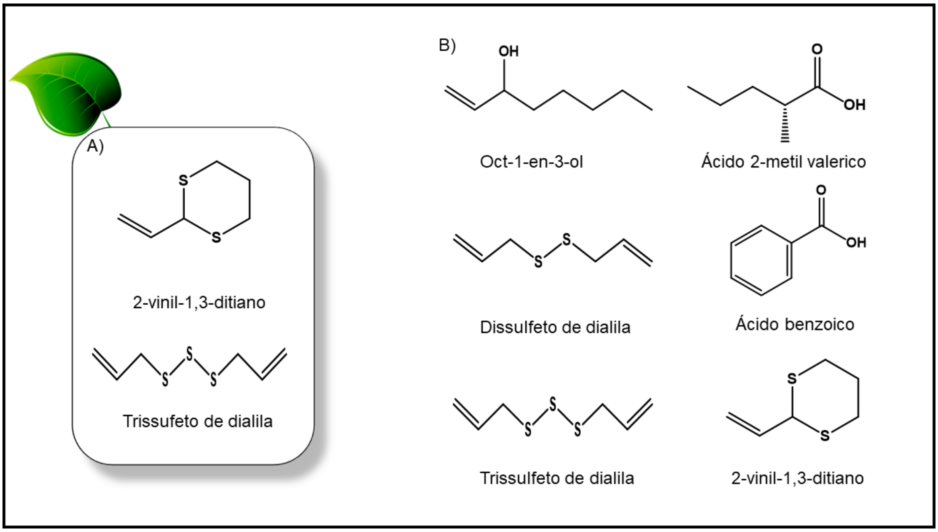


Figura 3. Estrutura química dos constituintes encontrados na folhas (A) e galhos (B) de *Mansoa hirsuta.*

4 I CONCLUSÃO

Com o estudo da planta coletada, foi possível determinar o rendimento do óleo essencial a partir de suas folhas e galhos. As análises químicas (CG-EM) determinaram o perfil dos compostos voláteis majoritários da espécie. Os compostos encontrados em ambas as partes galho e folhas são, na maioria, compostos pertencentes ao grupo dos

terpênicos, o que possibilita a utilização de suas propriedades farmacológicas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ/IFMA pela bolsa concedida, ao Laboratório Lago da Universidade Federal do Piauí, Laboratório de Química do IFPI.

REFERÊNCIAS

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/ Mass spectrometry**. 4th ed, Allured Publishing Corporation: Carol Stream, IL, 2007.

AGRA, M.F.; SILVA, K.N.; BASÍLIO, J. L. D.; FRANÇA, P. F.; BARBOSA-FILHO, J. M. Survey of medicinal plants used in the region Northeast of Brazil. *Brazilian* ***Journal of Pharmacognosy***, v. 18, n. 3, p. 472-508, 2008. DOI: 10.1590/S0102-695X2008000300023

AL-SAYED, E.; ABDEL-DAIM, M.M. Analgesic and anti-inflammatory activities of epicatechin gallate from *Bauhinia hookeri*. ***Drug Development Research***, v**.** 79, n. 8, p. 157–164, 2018. DOI: 10.1002/ddr.21430

BRAGA F.C.; WAGNER, H.; LOMBARDI, J.A.; OLIVEIRA, A.B. Screening the Brazilian flora for anti-hypertensive plant species for *in vitro* angiotensin-I converting enzyme inhibiting activity. ***Phytomedicine***, v. 7, n. 3, p. 245-250, 2000. DOI: 10.1016/s0944-7113(00)80011-2.

BROOKS, B.D.; BROOKS, A.E. Therapeutic strategies to combat antibiotic resistance. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 78, n. 8, p. 446-75, 2014. DOI: 10.1016/j.addr.2014.10.027.

CHAVES, S. M.; REINHARD, K.J. Paleopharmacology and pollen: theory, method, and application. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 98, n. 1, p. 207-211, 2003. DOI: 10.1590/S0074-02762003000900030.

DUTRA, R. C.; CAMPOS, M.M.; SANTOS, A. R. S.; CALIXTO, J. B. Medicinal plants in Brazil: Pharmacological studies, drug discovery, challenges and perspectives. **Pharmacological Research**, v. 112, n. 8, p. 4-29, 2016. DOI: 10.1016/j.phrs.2016.01.021

FREEMAN.; KODERA, Y. Garlic chemistry: stability of S-(2-propenyl)-2-propene1-sulfinothionate (allicin) in blood, solvents, and simulated physological fluids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 43, n. 9, p. 2332-2338, 1995. DOI: 10.1021/jf00057a004

GISMOND, A.; MARCO, G.D.; REDI, E.L.; FERRUCCI, L.; CANTONETTI, M.; CANINI, A. The antimicrobial activity of *Lavandula angustifolia* Mill. essential oil against Staphylococcus species in a hospital environment. **Journal of Herbal Medicine**, v. 26, p. 100426, 2021.DOI: 10.1016/j.hermed.2021.100426

LEMOS, J. R.; ZAPPI, D.C. Distribuição geográfica mundial de plantas lenhosas da Estação Ecológica de Aiuaba, Ceará, Brasil. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 10, n. 4, p. 446-456, 2012.

MIRANDA, C.A.S.F.; CARDOSO, M.G.; BATISTA, L.R.; RODRIGUES, L.M.A.; FIGUEIREDO, A.C.S. Óleos essenciais de folhas de diversas espécies: propriedades antioxidantes e antibacterianas no crescimento espécies patogênica. **Revista Ciência Agronômica**, v. 47, n. 1, p. 213-220, 2016. DOI: 10.5935/1806-6690.20160025.

RAUT, J.S.; KARUPPAYIL, S.M. A status review on the medicinal properties of essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 62, n. 8, p. 250-264, 2014.DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.05.055

SILVA, M. **D. Perfil metabólico e farmacológico da *Mansoa hirsuta* D.C. (Bignoniaceae).** (Tese) Doutorado em Química e Biotecnologia - Universidade Federal de Alagoas, Brasil, 2009.

SCHINDLER, B.; SILVA, D. T.; HEINZMANN, B. M. Efeito da sazonalidade sobre o rendimento do óleo essencial de *Piper gaudichaudianum* KUNTH. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 1, p. 263-273, 2018. DOI: 10.5902/1980509831581

CAPÍTULO 11

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS POR CLAE-DAD E UV-VIS PARA QUANTIFICAÇÃO DE FLAVONOIDES NAS FOLHAS DE TRIPLARIS GARDNERIANA WEDD. (POLYGONACEAE)

Data de aceite: 01/06/2021

Sandra Kelle Souza Macêdo
Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, Brasil

Emanuela Chiara Valença Pereira
Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, Brasil

Isabela Araújo e Amariz
Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, Brasil

David Fernandes Lima
Colegiado de Pós-Graduação em Biociências – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina, PE, Brasil

Jackson Roberto Guedes da Silva Almeida
Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, Brasil
Colegiado de Pós-Graduação em Biociências – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina, PE, Brasil

Larissa Araújo Rolim
Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, Brasil
Colegiado de Pós-Graduação em Biociências – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina, PE, Brasil

Xirley Pereira Nunes
Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, Brasil
Colegiado de Pós-Graduação em Biociências – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina, PE, Brasil

RESUMO: *Triplaris gardneriana* (Polygonaceae), conhecida no nordeste brasileiro como pajeú, possui várias atividades biológicas comprovadas, tais como, antioxidante, antimicrobiana, anticolinesterásica, fotoprotetora, entre outras. Devido a sua importância biológica da espécie, a química ganhou importância, evidenciando a presença de uma série de compostos, dentre eles, fenóis e flavonoides. Diante do interesse terapêutico destes compostos presentes na espécie, associada à necessidade de quantificação destes e a ausência de métodos analíticos validados para o seu doseamento, objetivou-se desenvolver e validar metodologias analíticas por espectrofotometria de absorção no ultravioleta/visível (UV/Vis) e por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-DAD) para sua quantificação nas folhas de *T. gardneriana.* O método por CLAE-DAD permitiu identificar e quantificar isoquercetina (87,88 μg/mL) e quercetina (5,12 μg/mL) no extrato etanólico. Enquanto que, o metódo por espectofotometria UV-Vis quantificou os flavonoides totais (0,37 mg/mL) expressos em quercetina. Ambos os métodos analíticos garantiram rapidez, seletividade, linearidade (R^2>0,99), exatidão e precisão. Sendo assim, as metodologias propostas

atenderam a todos os requisitos indicados para validação de uma matriz vegetal e podem ser seguramente aplicadas para quantificação dos marcadores químicos e farmacológicos nas análises de controle de qualidade da espécie.
PALAVRAS - CHAVE: Pajeú. Isoquercetina. Quercetina. Controle de qualidade. Método analítico.

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS BY HPLC-DAD AND UV-VIS FOR QUANTIFICATION OF FLAVONOIDS IN THE LEAVES OF TRIPLARIS GARDNERIANA WEDD. (POLYGONACEAE)

ABSTRACT: *Triplaris gardneriana* (Polygonaceae), known in northeastern Brazil as pajeu, has several proven biological activities, such as, antioxidant, antimicrobial, anticholinesterase, photoprotective, among others. Due to its biological importance of the species, chemistry gained importance, evidencing the presence of a series of compounds, among them, phenols and flavonoids. In view of the therapeutic interest of these compounds present in the species, associated with the need for their quantification and the absence of validated analytical methods for their measurement, the objective was to develop and validate analytical methodologies by ultraviolet / visible absorption spectrophotometry (UV / Vis) and by high performance liquid chromatography (HPLC-DAD) for its quantification in *T. gardneriana* leaves. The HPLC-DAD method allowed the identification and quantification of isoquercetin (87.88 μg/mL) and quercetin (5.12 μg/ mL) in the ethanolic extract. While, the UV-Vis spectrophotometry method quantified the total flavonoids (0.37 mg/mL) expressed in quercetin. Both analytical methods guaranteed speed, selectivity, linearity (R^2> 0.99), accuracy and precision. Thus, the proposed methodologies met all the requirements indicated for the validation of a plant matrix and can be safely applied to quantify the chemical and pharmacological markers in the quality control analyzes of the species.
KEYWORDS: Pajeú. Isoquercetin. Quercetin. Quality control. Analytical method.

1 | INTRODUÇÃO

O gênero *Triplaris* (Polygonaceae) compreende cerca de 25 espécies distribuídas especificamente nas Américas do Sul e Central (Hussein et al., 2005). Dentre as espécies, destaca-se a *Triplaris gardneriana* Wedd. conhecida no nordeste do Brasil como pajeú. Devido ao amplo espectro de atividades biológicas da espécie, a química ganhou importância, evidenciando a presença de uma série de compostos. Dentre eles, fenóis e flavonoides (Macêdo et al., 2015; Almeida et al., 2017; Lopes Neto et al., 2017), terpenos (Carneiro et al., 2010; Macêdo, 2015), esteroides (Braz Filho; Rodrigues, 1974; Macêdo et al., 2016), ácidos e álcoois graxos (Macêdo et al., 2016).

Recentemente, um estudo conseguiu identificar treze compostos fenólicos por CLAE-DAD-IES-EM nas folhas de *T. gardneriana*, incluindo procianidinas, flavanóis e flavonóis (Macêdo, 2020). Os compostos encontrados são quercetina-hexosídeo, quercetina-pentosídeo, quercetina-ramnobiosídeo, miricetina-hexosídeo, miricetina-pentosídeo,

dímero de procianidina, epi-catequina, galato de catequina, quercetina, rutina, quercitrina, isoquercetina, quercetina-*O*-(*O*-galoil)-hexosídeo, quercetina 3-α-L-arabinofuranosídeo e 2'-*O*-galoilquercitrina, dentre eles, a isoquercetina foi identificado como o composto majoritário (Macêdo, 2015, Macêdo et al., 2015; Paiva, 2018; Macêdo et al.; 2019; Macêdo, 2020).

Como exposto, a maioria dos metabólitos secundários identificados por CLAE-DAD e/ou CLAE-EM nas sementes e folhas de *T. gardneriana* foram os flavonóis, o que comprova que constituem a principal classe química da espécie, devido a sua maior distribuição. Corroborando também com outros estudos que evidenciaram essa afirmação, no qual, mostraram que os flavonóis poderiam ser considerados os marcadores químicos do gênero *Triplaris* (Oliveira, Conserva e Lemos, 2008; Hussein et al., 2005).

Diante do interesse terapêutico dos compostos flavonoídicos presente nessa espécie, associada à necessidade de quantificação destes, considerando que há apenas um método validado por CLAE-DAD para o doseamento da quercetina descrito na literatura para a espécie (Macêdo et al., 2019), faz-se necessário desenvolver e validar metodologias analíticas por espectrofotometria de absorção no ultravioleta/visível (UV/Vis) e por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-DAD) para sua quantificação.

Nessa perspectiva, a padronização de fitoterápicos e a garantia da sua eficácia e segurança requerem métodos analíticos adequados para a detecção e quantificação de seus marcadores (Ziliotto, Farina e Souza, 2012). A validação de metodologia analítica para fitoterápicos deve ser feita de acordo com o disposto nas Resoluções RE 899/03 e RDC 166/17 (Brasil, 2003; Brasil, 2017) e diretrizes da International Conference on Harmonization (ICH, 2005), nas quais, determinam que a validação de metodologias analíticas necessita ser específica, robusta, sensível, precisa e exata, constituindo fundamental importância para o controle de qualidade de matrizes vegetais e produtos oriundos delas.

Dessa forma, como o composto quercetina foi isolado das folhas de *T. gardneriana* (Macêdo, 2015; Macêdo et al., 2019) e a isoquercetina identificada como composto majoritário da espécie (Macêdo, 2020), este trabalho tem por objetivo desenvolver e validar métodos analíticos pela técnica CLAE-DAD para quantificar simultaneamente isoquercetina e quercetina, e também por espectofotometria na região do UV-Vis para quantificação dos flavonoides totais, expressos em quercetina para que possa ser usada rotineiramente nos laboratórios de controle de qualidade das folhas de *T. gardneriana.*

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material vegetal

As folhas de *T. gardneriana* foram coletadas no município de Santa Maria da Boa Vista - Pernambuco, Brasil, em julho de 2013, localizado a 349 m de altitude (08 ° 47'59, 00 S, 039 ° 50 '42, 40 W). Uma exsicata da planta foi depositada no Herbário da Universidade

Federal do Vale do São Francisco (HVASF) sob registro 21221 e no SISGEN, sob registro nº A1C54A4.

2.2 Obtenção do extrato etanólico (Tg-EtOH)

O material vegetal foi submetido a um processo de secagem em estufa com circulação de ar a 45 °C durante cinco dias. Posteriormente, foi pulverizado em moinho de facas, obtendo-se material vegetal seco e pulverizado (100 g de pó seco). Maceração exaustiva foi utilizada para preparar o extrato etanólico (Tg-EtOH), utilizando etanol a 95%, por 3 dias, realizando sucessivas extrações a cada 72 h. A solução extrativa foi concentrada em um evaporador rotativo sob pressão reduzida a 50 ° C, obtendo-se 6 g do extrato etanólico de *T.gardneriana* (Tg-EtOH). Uma solução estoque a 1 mg/mL em metanol foi utilizada para iniciar os desenvolvimentos dos métodos analíticos.

2.3 Desenvolvimento do método analítico por CLAE-DAD

2.3.1 Instrumentação e condições cromatográficas

O método analítico foi desenvolvido e validado usando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) Shimadzu® LC-20 com detector de arranjo de diodos (DAD), equipado com um sistema quaternário de bombas modelo LC - 20ADVP, degaseificador modelo DGU - 20A, detector PDA modelo SPD - 20AVP, forno modelo CTO - 20ASVP, injetor automático modelo SIL - 20ADVP e controlador modelo SCL - 20AVP, sendo os dados tratados através do software Shimadzu® LC solution 1.0 (Japão).

O método foi desenvolvido usando uma coluna de fase reversa (RP) C-18 Eclipse Plus da Agilent (4.6 x 250 mm, 5 µm) mantida a 30ºC. A fase móvel utilizada foi um gradiente de solvente: 0,3% de ácido fórmico diluído em água ultrapurificada como solvente A e metanol como solvente B. O fluxo empregado foi de 0,8 mL/min com o gradiente a seguir (A%:B%): 0 min (80:20), 3 min (80:20), 10 min (65:35), 20 min (50:50), 30 min (30:70), 45 min (30:70), 50 min (80:20) e 55 min (80:20). As análises foram realizadas em triplicata, nos quais foram injetados 20 µL de solução de Tg-EtOH e feito o monitoramento no comprimento de onda de 370 nm. Todas as soluções foram degaseificadas e filtradas através de membrana filtrante de 0,45 µm (Chromafil® Xtra), antes de serem analisadas no cromatógrafo.

2.3.2 Substancias Químicas de Referência

Foram utilizadas no desenvolvimento da impressão digital cromatográfica vinte e três Substancias Químicas de Referência (SQRs). Dentre eles, ácido cafeico, ácido clorogênico, ácido gálico, ácido *p*-cumárico, ácido protocatecuico, ácido tânico, apigenina, crisina, fisetina, hesperidina, isoquercetina, campferol, lupeol, miricetina, narigenina, quercetina, resveratrol, rutina, escopoletina, cisiliol, *β*-sistoterol glicosilado, harmana e hesperitina foram adiquiridos comercialmente da Sigma Aldrich®.

2.3.3 *Identificação de compostos por CLAE-DAD*

Foram analisados 23 SQRs (Tabela 6), individualmente, para investigar sua presença no extrato etanólico de *T. gardneriana* empregando o método cromatográfico determinado. Os padrões foram diluídos em metanol, sendo a concentração final de 200 µg/mL e injetados 5 μL. Após análise, foi realizada uma comparação entre as substâncias investigadas e os picos encontrados no cromatograma obtido a partir do extrato etánolico da droga vegetal. Os picos foram confirmados por comparação do seu tempo de retenção e por espectros de DAD ($\lambda_{máx}$), ambos avaliados no comprimento de onda 370 nm, exceto ácido tânico e β-sisterol glicosilado que foram analisados em 255 nm.

2.4 Validação do método analítico por CLAE-DAD

Para a validação do método analítico para o extrato etanólico obtido das folhas e a quercetina (SQR), os seguintes parâmetros foram avaliados: seletividade, linearidade, limite de detecção e limite de quantificação, precisão (repetitividade e precisão intermediária) exatidão e robustez, de acordo com os padrões estabelecidos pela RE nº 166/17 da ANVISA (Brasil, 2017) e diretrizes da International Conference on Harmonization (ICH, 2005). As análises foram realizadas em triplicata e a confiabilidade dos parâmetros foi avaliada por meio da análise do coeficiente de variação (CV%) ou desvio padrão (DP), não sendo admitidos acima de 5% para padrões analíticos e 15% para extratos vegetais (Brasil, 2003). Os dados foram tratados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) *one-way* e *two-way*, quando aplicável com um nível de significância de 95%. Análise estatística e gráficos foram obtidos em OriginPro8® e/ou Excel®.

2.4.1 *Parâmetros de validação*

2.4.1.1 Seletividade

A seletividade foi demonstrada pela análise de uma solução a 1000 µg/mL de uma solução metanólica do extrato etanólico de outra espécie, a *Jatropha mutabilis* (Pohl) Baill, sob as mesmas condições cromatográficas do extrato em estudo e as substâncias de referência quercetina e isoquercetina. Esse parâmetro foi verificado através da sobreposição dos cromatogramas obtidos relacionando aos tempos de retenção e espectros de UV dessas substâncias.

2.4.1.2 Linearidade

A linearidade foi verificada a partir da análise de três curvas construídas com a solução do extrato etanólico em metanol grau HPLC, em sete níveis de concentração: 250; 500; 750; 1000; 1500; 1750 e 2000 µg/mL a partir de uma solução estoque de 5 mg/mL, correspondendo 80 a 120% da faixa de trabalho. Os padrões analíticos também foram

avaliados em uma série de concentrações. Entretanto, a QUE e ISO variaram de 0,5 a 50 µg/mL a partir de uma solução estoque de 500 µg/mL. As amostras foram sonicadas em ultrassom por 6 min para facilitar a solubilização do processo. Os testes foram realizados em triplicata para obter a curva de calibração da média desses valores. Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente através do cálculo de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, a fim de definir o coeficiente de determinação (R^2). Adicionalmente, realizou-se a análise de resíduo na regressão da curva analítica.

2.4.1.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estimados de acordo com as equações:

$$LD = DPa \times 3/IC \quad (1)$$

$$LQ = DPa \times 10/IC \quad (2)$$

Onde DPa é o desvio padrão do intercepto com o eixo Y, obtido das três curvas da linearidade e IC é a média dos coeficientes angulares (inclinação da reta) das respectivas curvas (Brasil, 2017).

2.4.1.4 Precisão

A precisão foi determinada por análises em sextuplicatas na concentração do ponto médio da curva (1000 µg/mL). A precisão foi avaliada em dois níveis: repetitividade (precisão intracorrida) e precisão intermediária (precisão inter-corridas), por analistas distintos em dois dias consecutivos, sendo expressas como coeficiente de variação (CV%) segundo a equação CV= DP/CMD, em que DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada. (Brasil, 2017).

2.4.1.5 Exatidão

A exatidão do método cromatográfico foi determinada por análises em triplicata de três soluções do extrato e quercetina (QUE) em diferentes faixas de concentração, sendo uma em baixa (250), média (1000) e alta (2000 µg/mL) para o extrato e 0,5; 20 e 50 µg/mL para a QUE. A exatidão E(%) foi expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente. A exatidão também foi avaliada pela taxa de recuperação a partir da adição do analito (QUE) de concentração conhecida no extrato nas concentrações 250, 1000, 2000 µg/mL, adicionou-se 10, 25 e 50 µL de quercetina (20 µg/mL), respectivamente. Calculou-se a taxa de recuperação R(%) das quantidades de analito adicionadas na amostra através da equação:

$$R(\%)= \frac{CTQ\text{-}CQE}{CT} \times 100$$

Onde, CTQ compreende a concentração total de QUE (padrão QUE adicionado ao extrato de *T. gardneriana*), CQE compreende a concentração de QUE existente no extrato e CT a concentração teórica do padrão QUE. R(%) é a recuperação obtida (Brasil, 2017).

2.4.1.6 Robustez

A robustez do método cromatográfico foi observada mediante variações ocasionadas no método original no fluxo (0,6 e 1,0 mL/min) e na temperatura do forno da coluna (28 e 32 °C). Os dados obtidos foram comparados com os do método original proposto mediante comparação feita através da análise de variância.

2.5 Desenvolvimento do método analítico por espectrofotometria no UV-Vis

2.5.1 Procedimento geral para quantificação de flavonoides totais

A análise foi realizada no espectrofotômetro com detector UV-Vis modelo IL -592 (EVEN®) utilizando-se cubetas de vidro com 1 cm de caminho ótico. Inicialmente, foi preparada uma solução estoque (5 mg/mL) utilizando 0,5 g de Tg-EtOH obtido das folhas de *T. gardneriana*, que foi solubilizado em 10 mL de MeOH (correspondente a 10% do volume total) em seguida, sonicou-se por 10 minutos até a solubilização total sendo o volume ajustado para 100 mL água destilada. A partir da solução estoque foi preparada a solução trabalho a 1 mg/mL. A determinação de flavonoides totais seguiu-se a metodologia descrita por Macêdo et al. (2015), visto que, já foi utilizada para quantificar flavonoides totais nas folhas de *T. gardneriana*, com modificações.

Em cubetas, 0,30 mL dessa solução foi misturada com 1,50 mL de água destilada seguido da adição de 90 µL de uma solução de $NaNO_2$ 5%. Após 6 minutos, 180 µL de uma solução de $AlCl_3.6H_2O$ 10% foi adicionada e deixou-se repousar durante 5 min. Em seguida, foi adicionado 600 µL de NaOH 1M. Por fim, adicionou-se 330 µL de água destilada e promoveu-se a homogeneização, procedimento com complexação (Tg-EtOH-PCC). Também foi feito esse mesmo procedimento sem complexação (Tg-EtOH-PSC), substituindo o $AlCl_3$ por água destilada. Imediatamente, realizou-se uma varredura espectrofotométrica na região de comprimentos de onda (λ) de 330 a 600 nm (de 5 em 5 nm) com o objetivo de identificar em qual comprimento de onda o extrato apresentava valores de absorbância máximos. Sendo então considerado como comprimento de onda adequado para quantificação de flavonoides totais expressos como mg de equivalentes de quercetina por grama de extrato em *T. gardneriana*. Utilizou-se como solução do branco apenas água destilada para substituir o extrato sendo a absorbância registrada.

2.5.2 Desenvolvimento do método por UV-Vis

Foram avaliados os seguintes parâmetros para desenvolvimento do método analítico: avaliação da cinética de complexação (0, 10, 15, 20, 25 30, 45 e 60 min), concentração da solução de $AlCl_3.6H_2O$ (2,5%, 5,0 % e 10% m/v) e volume da solução de cloreto de alumínio a 10% (m/v) (140, 160, 180 e 200 µL), conforme descrito a seguir.

2.5.3 Determinação do tempo para leitura

Para a determinação do tempo adequado de leitura, avaliou-se a cinética de complexação nos intervalos de 0, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min, após adição de 180 µL da solução de $AlCl_3$ 10% (m/v), no comprimento de onda adequado encontrado para o extrato com e sem os tempos de 5 e 6 min, conforme metodologia citada anteriormente.

2.5.4 Concentração e volume da solução de cloreto de alumínio

Foram preparadas três soluções de $AlCl_3.6H_2O$ diluídas em água destilada com concentrações diferentes, uma baixa, média e alta (2,5%, 5,0 % e 10% m/v), a fim de analisar se a concentração do cloreto de alumínio influenciava na análise no tempo determinado. Volumes diferentes (140, 160, 180 e 200 µL) da solução de $AlCl_3.6H_2O$ de concentração escolhida também foram analisados.

2.6 Validação do método analítico por UV-Vis

Após definir os melhores parâmetros supracitados, iniciou-se o processo de validação do método analítico por UV-Vis. Para validação do procedimento analítico foram avaliados os mesmos parâmetros do método validado por CLAE-DAD, acrescentando a precisão por reprodutibilidade. A confiabilidade dos parâmetros avaliados foi observada pelo coeficiente de variação (CV%). Para cada parâmetro avaliado, foi determinado um CV% menor que 5% para o padrão e menor que 15% para o extrato (Brasil, 2003) e tratados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA) *one-way* ou t*wo-way*, quando aplicável, com um nível de significância de 95%.

2.6.1 Seletividade

Esse parâmetro foi verificado através da sobreposição dos espectros do padrão quercetina (0,25 mg/mL, concentrações mais altas estoura o pico de absorção) e amostras obtidas a partir de Tg-EtOH com e sem adição de $AlCl_3$ (10% m/v) obtidos no intervalo de comprimento de onda compreendido de 330 a 600 nm.

2.6.2 Linearidade, limites de detecção e quantificação

A linearidade foi verificada a partir da análise de três curvas construídas com a solução extrativa (5 mg/mL) diluída em sete níveis de concentrações: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0;

2,5 mg/mL, visto que a partir da maior concentração ocorre o estouro do pico de absorção. As curvas foram construídas empregando-se os valores médios das absorbâncias obtidas a partir das triplicatas em cada nível de concentração testada, em função da concentração. Para quantificação de flavonoides em equivalentes de quercetina foi obtida uma curva de calibração para o padrão (5 mg/mL) diluída em seis níveis de concentração 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mg/mL, uma vez que, nestas concentrações não foi observado o estouro do pico de absorção. Os resultados foram tratados estatisticamente através do cálculo de regressão linear, com o objetivo de determinar a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2), sendo o valor mínimo aceitável $R^2 \geq 0,99$. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados da mesma forma que o método cromatográfico a partir as três curvas de linearidade (Brasil, 2017).

2.6.3 Precisão

A precisão do método foi avaliada nos níveis de repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade. A repetitividade foi verificada por seis determinações individuais de mesma concentração (0,5 mg/mL). Para o parâmetro precisão intermediária, foi realizada da mesma forma, em sextuplicata em triplicata (n=18), onde analisou a variação entre dois analistas em dois dias diferentes, ambas também na mesma concentração de 0,5 mg/mL. A reprodutibilidade foi realizada em espectrofotômetro UV distintos, EVEN® (modelo IL -592) e Nova Instruments® (modelo NOVA-1600 UV), utilizando triplicata da amostra a 1 mg/mL.

2.6.4 Exatidão

A exatidão foi avaliada através da taxa de recuperação, a partir da adição de uma quantidade conhecida de quercetina (QUE), flavonoide presente no Tg-EtOH. Preparou-se o procedimento com extrato a 1 mg/mL com complexação, no qual foi realizada a leitura e, posteriormente acrescentou-se 100 µL da solução de QUE a 200 µg/mL. O resultado da recuperação foi obtido pela equação: R (%)= CTF – CFE / CFP x 100, onde: R é a recuperação em porcentagem, CTF corresponde à concentração total de flavonoide (QUE) adicionada a solução do Tg-EtOH; CFE corresponde à concentração da QUE no Tg-EtOH e CFP corresponde à concentração teórica do padrão QUE.

2.7 Robustez

A robustez do método foi analisada a partir da variação dos fabricantes do solvente MeOH (Synth ® e Dinâmica®-UV/HPLC) e dos comprimentos de ondas (463 e 467 nm). Os resultados foram expressos a partir da média de três determinações na concentração de 1 mg/mL.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Desenvolvimento do método analítico por CLAE-DAD

Neste estudo, de forma preliminar, utilizou as condições da análise cromatográfica do método validado e utilizado por Macêdo et al., (2019) para identificar e quantificar a quercetina isolada das folhas de *T. gardneriana,* anteriormente. No entanto, no método analítico do nosso estudo, com a identificação por CLAE-DAD da isoquercetina, constituinte majoritário, utilizando um padrão analítico e com a confirmação por CLAE-EM em estudo anterior (Macêdo, 2020) foram feitas várias modificações obtendo-se um novo método cromatográfico eficaz para a identificação e quantificação da quercetina e da isoquercetina, simultaneamente em Tg-EtOH das folhas de *T. gardneriana* seguida da validação do método.

No método anterior a análise foi realizada com uma coluna de fase reversa C-18 de outro fornecedor em um tempo de análise menor (45 minutos), porém maior fluxo (1,0 mL/min) e temperatura (35 ˚C). O método do nosso estudo manteve a mesma fase móvel, porém modificou-se o gradiente da fase móvel para melhorar as resoluções entre os picos, consequentemente, aumentou o tempo para 55 minutos. O fluxo foi baixado para 0,8 mL/min e a temperatura para 30 ºC, parâmetro importante, que ao ser diminuído as chances de levar a degradação das moléculas são minimizadas. Pois, é sabido que o calor nem sempre pode ser empregado, já que muitas substâncias são instáveis em altas temperaturas durante o processo (Simões et al., 2010).

O cromatograma (Figura 1) obtido mostrou 6 picos bem resolvidos. Para identificar as substâncias presentes no extrato etanólico, 23 SQRs foram submetidos às mesmas condições. O tempo de retenção e os espectros UV obtidos dos padrões analíticos (Tabela 1) foram comparados com aqueles obtidos a partir de Tg-EtOH visando identificar as substâncias.

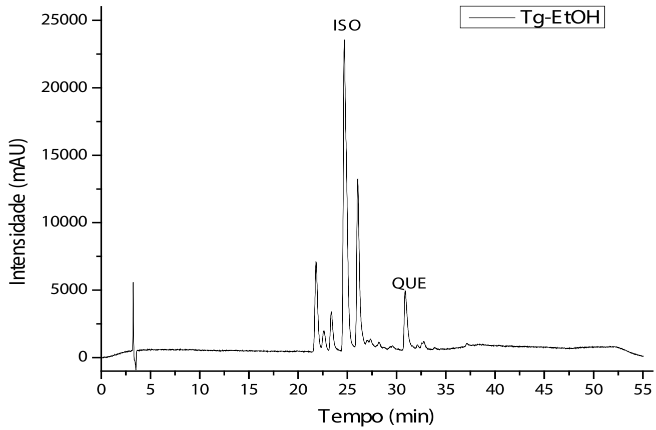


Figura 1. Cromatograma obtido a partir do extrato etanólico das folhas de T. gardneriana em 370 nm.

A partir da triagem utilizando os padrões analíticos (Tabela 1) foi possível identificar três substâncias. Uma delas, a quercetina (TR= 30,8 min), já isolada do extrato etanólico das folhas (Macêdo, 2015; Macêdo et al., 2019), também identificada atualmente, no extrato aquoso das folhas (Paiva, 2018) e extrato etanólico das sementes de *T. gardneriana* (Almeida et al, 2017). No cromatograma obtido a substância majoritária (TR= 24,6 min) foi identificada como isoquercetina ou rutina, praticamente no mesmo tempo de retenção e espectro de UV iguais como mostra a Tabela 1. Apenas pela análise por CLAE-DAD não seria possível confirmar qual substância seria. Porém, a partir de uma análise por CLAE-DAD-EM foi possível confirmar pela massa do composto m/z 464 u.m.a que corresponde a massa da isoquercetina (Macêdo, 2020), também identificada por CLAE-DAD nas sementes de *T. gardneriana* (Almeida et al, 2017).

SQRs	**TR**	**$\lambda_{máx}$**
Ácido gálico	5,0	202/271
Ácido clorogênico	13,6	213/325
Ácido cafeico	15,9	217/323
Ácido protocatecuico	19,8	199/343
Ácido *p*-cumárico	20,1	206/309
Ácido tânico	37,4	262/400/407
Resveratrol	25,2	206/305
Rutina	24,86	201/256/355
Isoquercetina	**24,98**	**204/256/355**
Miricetina	27,1	207/253/371
Fisetina	27,9	208/247/360

Quercetina	**30,8**	**198/255/370**
Kaempferol	33,8	198/265/366
Apigenina	34,5	213/267/338
Cisiliol	34,2	203/255/272/346
Crisina	39,0	198/267/313
Hesperidina	24,7	201/284
Hesperitina	31,96	205/231/288
Narigenina	31,0	200/230/289
Scopoletina	19,8	208/297/344
Sistoterol glicosilado	37,4	194/262/395
Lupeol	33,9	195/263/362
Harmana	16,8	218/243/300/365

*TR=Tempo de retenção; $\boldsymbol{\lambda}_{máx=}$ Comprimento de onda máximo

Tabela 1. Resultados obtidos após análise dos padrões analíticos pelo método desenvolvido por CLAE-DAD para Tg-EtOH.

3.2 Validação do método analítico por CLAE-DAD

O desempenho do sistema cromatográfico selecionado foi avaliado de acordo com os parâmetros estabelecidos de acordo com a United States Food and Drug Administration (US-FDA, 2000): resolução entre picos que deve ser > 2, no qual, indica o grau de separação entre duas substâncias; fator de cauda, referente à simetria dos picos que deve ser ≤ 2,0; fator de retenção (k’), no qual, está relacionado à razão dos tempos que os analitos ficam na fase estacionária e fase móvel que deve ser >2; e número de pratos teóricos, geralmente > 2000, no qual, é uma indicação da eficiência da separação cromatográfica. Os valores desses parâmetros para o método desenvolvido foram calculados automaticamente pelo software do equipamento e todos estavam dentro dos limites especificados como mostrados na Tabela 2. Conforme descrito, a adequação do sistema foi comprovada através da análise dos parâmetros supracitados.

Amostra		Tempo de retenção (minutos)	Fator de retenção (k')	Fator de cauda	Resolução	Pratos teóricos (N)
Tg-EtOH	QUE	30,8	8,7	2,86	2,1	264795,825
	ISO	24,6	6,7	1,98	2,2	138646,027
QUE (SQR)		30,8	8,9	2,35	49,2	305698,838
ISO (SQR)		24.8	7,1	1,58	77,0	327326,353

Tabela 2. Parâmetros cromatográficos do método validado de *T. gardneriana* por CLAE-DAD.

A seletividade do método cromatográfico que se refere à capacidade de identificar ou quantificar o analito de interesse, inequivocamente, na presença de outros componentes na amostra foi demonstrado analisando-se a amostra de outra espécie, a *Jatropha mutabilis* (Pohl) Baill, nos quais, foram possíveis de observação dois picos cromatográficos nos tempos de retenções de 30,8 e 24,6 min, correspondentes aos picos da quercetina (QUE) e isoquercetina (ISO), respectivamente em ambos cromatogramas (Figura 2). No entanto, a isoquercetina não está presente no extrato de *J. mutabilis*. A confirmação da identidade da QUE e ISO se deu pela análise dos espectros de UV de ambos os extratos e dos padrões ISO e QUE, nos quais apresentam comprimentos de onda em absorção máxima (λmáx) em 256/356 nm e 255/370 nm, respectivamente, conforme demonstrado na Figura 3 e 4.

A seletividade do padrão QUE foi comprovada a partir do método analítico em questão que consegue identificar e quantificar substâncias muito semelhantes separando-as em tempos de retenção diferentes, tais como o flavonol fisetina (TR= 27,9 min; λmáx=247/360 nm) que separa em tempo de retenção diferente da QUE, como mostrado na Tabela 1.

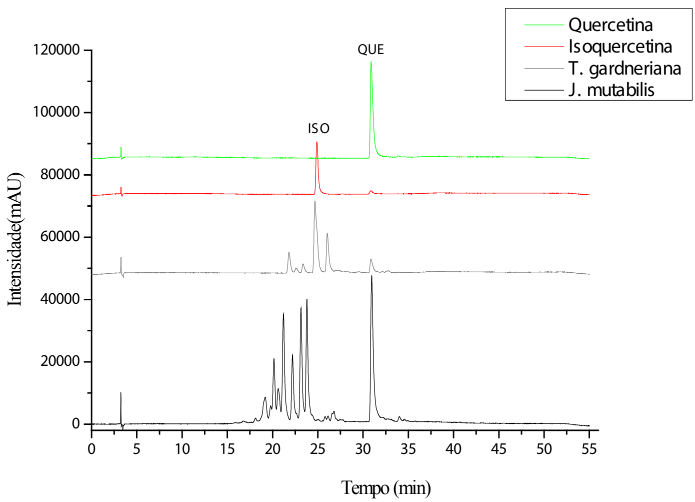


Figura 2. Seletividade do método com os padrões analíticos e as espécies *J. mutabilis* (Pohl) Baill e *T. gardneriana* em 370 nm.

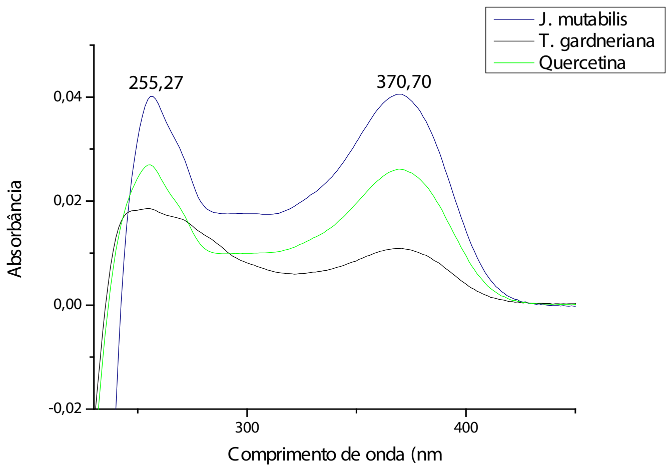


Figura 3. Espectros de absorbância no UV de *J. mutabilis, T. gardneriana* e da quercetina.

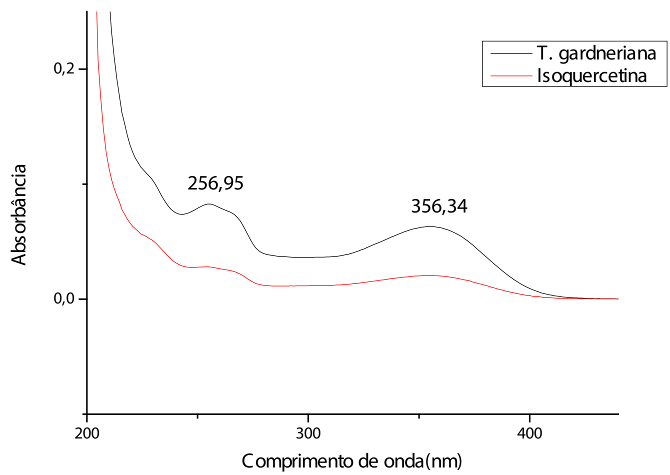


Figura 4. Espectros de absorbância no UV de *T. gardneriana* e da isoquercetina.

Para a linearidade do método cromatográfico, os coeficientes de determinações obtidos para a análise de regressão foram $R^2>0,99$ para o extrato e padrões como mostrados na Figura 5 e 6, comprovando que mais de 99% do método apresentou linearidade satisfatória entre o aumento da concentração de analito e a resposta cromatográfica. As curvas de calibração são lineares no intervalo de concentrações testadas para o extrato [250-2000 µg/mL] e padrões [0,5-50 µg/mL] correspondentes à faixa de 80-120% da concentração doseada de quercertina e isoquercetina na amostra. Além disso, a análise dos gráficos de resíduos obtidos das curvas mostraram-se homocedásticos. Dessa forma, a sensibilidade

do método foi determinada a partir das três curvas de calibração na determinação da menor concentração de QUE e ISO que podem ser detectadas (LD) e quantificadas (LQ). Sendo o LD= 2,05 µg/mL e LQ= 6,21 µg/mL para a QUE (SQR); LD= 0,47 µg/mL e LQ= 1,44 µg/mL para a ISO (SQR).

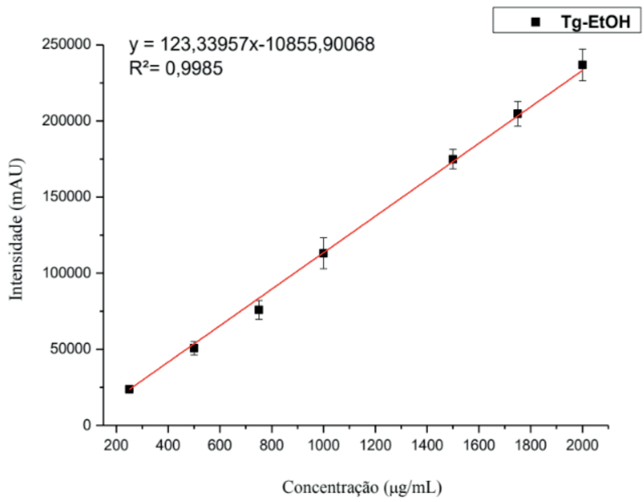


Figura 5. Representação gráfica da linearidade de Tg-EtOH obtido das folhas de *T. gardneriana.*

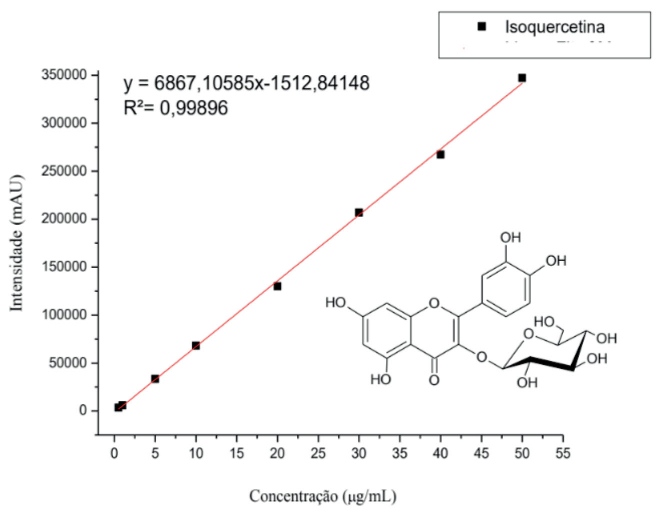
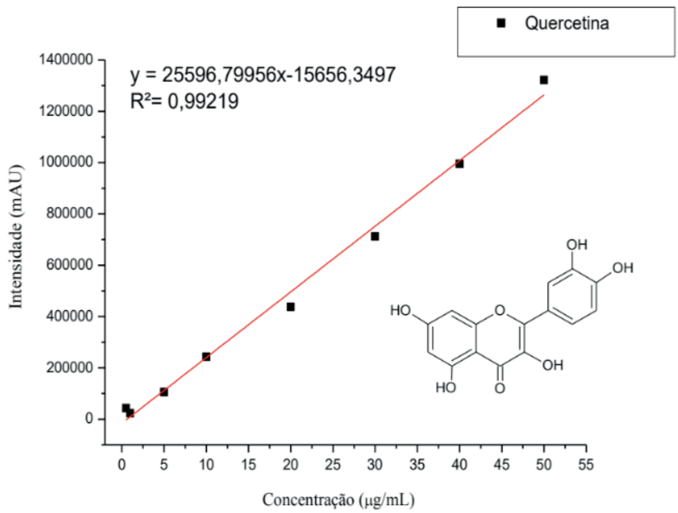


Figura 6. Representação gráfica da linearidade dos padrões analíticos isoquercetina e quercetina.



Este parâmetro também foi avaliado pela análise da curva de calibração das substâncias identificadas no extrato, utilizando o método dos mínimos quadrados e análise de variância (ANOVA). A ANOVA confirmou que o método proposto foi considerado linear e indica que não há falta de ajuste ($p<0,05$), como pode ser visto na Tabela 3. Todas as análises mostraram resultados satisfatórios com valores de F calculados (cal) abaixo dos valores tabelados (*tab*) de F, no nível de significância 95%.

Amostra	Fonte*	Modelo	Resíduo	Total
Tg-EtOH	*SQ*	509129863,238083	119374417767,714	119883547630,952
	gl	2	18	20
	MQ	254564931,6	6631912098,20635	-
	F cal	0,0384	-	-
	F tab	3,5546	-	
QUE (SQR)	*SQ*	47410570030,58	4958019031410,37	5005429601440,96
	gl	2	21	23
	MQ	23705285015,292	236096144352,88	-
	F cal	0,1004	-	-
	F tab	3,4668	-	-
ISO (SQR)	*SQ*	3491910489,25	352146259383,25	355638169872,50
	gl	2	21	23
	MQ	1745955244,63	16768869494,44	-
	F cal	0,1041	-	-
	F tab	3,4668	-	-

*Nível de significância 95% ($p<0,05$); SQ= Soma quadrática; gl= grau de liberdade; MQ= Média quadrática.

Tabela 3. Análise de variância (ANOVA) para as curvas do extrato e padrões por CLAE-DAD.

No método cromatográfico, os valores de CV(%) obtidos durante a avaliação da precisão intra-dia (n = 6, três repetições cada) e inter-dia (2 dias, n = 6) foram inferiores a 5,0%, mostrando um boa precisão do método (Tabela 4) para o extrato, já que, é aceitável uma variabilidade de até 15% para extratos vegetais (Brasil, 2003). A comparação entre as médias indicaram que não existe diferenças significativas entre as médias dos grupos (F cal < F *tab*). No entanto, a avaliação da precisão inter-dia para o padrão QUE se mostrou impreciso quando compara os dias (F cal > F *tab*), no entanto, entre os analistas no mesmo dia não apresentaram diferenças estatísticas (F cal < F *tab*).

Amostra		Analista	Concentração (Dia 1)	Concentração (Dia 2)	Repetitividade
Tg-EtOH	QUE	1	5,26± 2,81	4,96± 3,59	5,12± 3,29
		2	4,95± 4,14	5,01± 3,73	
	ISO	1	83,56± 2,21	82,93± 2,30	87,88± 1,53
		2	81,66± 1,94	79,66± 5,05	
QUE (SQR)		1	19,58± 2,34	22,26± 2,46	22,34± 2,28
		2	20,15± 4,15	21,75± 2,19	

*Valores da concentração em média por µg/mL ± coeficiente de variação (CV%), n=6, p<0,05.

Tabela 4. Resultados obtidos na análise de precisão intermediária e repetitividade.

A determinação da exatidão do extrato e QUE foi calculada separadamente para cada uma das concentrações analisadas (Tabela 5) e foram encontrados resultados entre 100,76 a 118,21%. Na exatidão por recuperação, no qual foi adicionado QUE (20 µg/mL) no extrato, o valor de recuperação obtido variou de 103,44 a 108,92% como mostrados na Tabela 6.

Amostra	Concentração teórica (µg/mL)	Concentração experimental (µg/mL)	DP*	CV*(%)	E*(%)
Tg-EtOH	250	251,9	0,039	2,6	100,76
	1000	1038,4	0,169	3,29	103,84
	2000	2054,3	0,269	2,72	102,72
QUE	0,5	-	-	-	-
	10	23,64	0,087	0,37	118,21
	50	58,61	0,372	0,61	117,23

*DP=desvio padrão; CV (%)=coeficiente de variação; E (%) =Exatidão; n=3, p<0,05.

Tabela 5. Resultados obtidos nos testes de exatidão do método por CLAE-DAD.

Os resultados da exatidão encontram-se dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANVISA, que determinam que os valores de exatidão não devem ser inferiores a 95% e o desvio não exceder 15% (Brasil, 2003). Em relação aos valores superiores a 100% podem indicar erros experimentais, como calibração de pipeta, por exemplo, aceitando até 110%.

Concentração (µg/mL)	Concentração de QUE (µg/mL)	Concentração após adição de QUE (µg/mL)	Recuperação (%)	DP*	CV(%)*
250	1,5	3,8	104,57	16,2	15,49
1000	4,56	10,69	108,92	6,49	5,96
2000	8,76	19,51	103,44	8,98	8,68

*DP=Desvio padrão; CV (%)=coeficiente de variação; n=3, p<0,05.

Tabela 6. Resultados obtidos nos testes de exatidão por recuperação método por CLAE-DAD.

Verificou-se para o método cromatográfico que o mesmo também apresentou robustez intrínseca, pois ao analisar amostras na concentração de 1000 µg/mL em triplicata e em diferentes condições (temperaturas 28 e 30 °C; fluxos 0,6 e 1,0 mL/min), as respostas permaneceram dentro das especificações exigidas pela legislação, com valores de CV(%) inferiores a 5,0% como mostra a Tabela 7.

Parâmetro	Variável	Marcador químico	Concentração	*F* cal	*F tab*	CV(%)
Fluxo	0,6 mL/min	QUE	6,68 ± 3,57	60,43	7,71	3,57
		ISO	114,07 ± 3,97	86,85	7,71	3,97
	1,0 mL/min	QUE	5,20 ± 2,57	0,008	7,71	2,57
		ISO	88,39 ± 1,64	0,02	7,71	1,64
Temperatura	28 °C	QUE	5,29± 4,58	0,47	7,71	4,58
		ISO	88,03 ± 1,47	0,24	7,71	1,47
	32 °C	QUE	5,10± 1,94	0,99	7,71	1,94
		ISO	53,99 ± 2,75	916,84	7,71	2,75
QUE (SQR)	0,6 mL/min	-	31,67 ± 1,56	800,6	7,71	1,56
	1,0 mL/min	-	19,91 ± 9,99	12,45	7,71	9,99
	28 °C	-	23,78 ± 1,23	0,77	4,26	1,22
	32 °C	-	23,44 ± 1,47	0,77	4,26	1,47

*Valores da concentração em média por **µg**/mL ± coeficiente de variação (CV%); n=3, p<0,05.

Tabela 7. Resultados dos testes de robustez de Tg-EtOH para avaliação de QUE e ISO por CLAE-DAD.

Exceto, no fluxo 0,6 mL/min, no qual, o extrato não foi robusto para quantificação de QUE e ISO e na temperatura 32 °C não foi robusto para quantificar apenas a isoquercetina (F cal > F *tab*). O padrão QUE foi robusto apenas a variações de temperatura F cal < F *tab* (Tabela 7).

3.3 Análise por espectofometria na região do UV-Vis

3.3.1 Desenvolvimento do método

Para selecionar o comprimento de onda adequado para a amostra foi realizada uma varredura nos comprimentos de onda na faixa de 330 a 600 nm com a solução trabalho de Tg-EtOH (1 mg/mL) com PSC e PCC. De acordo com os resultados da determinação do comprimento de onda de maior absortividade, como demonstrado na Figura 7 o comprimento ideal para as análises foi de 465 nm. Macêdo (2015) e Macêdo et al. (2015) já haviam analisado o extrato etanólico e frações das folhas de *T. gardneriana* com a mesma metodologia, porém, no comprimento de onda de 510 nm e utilizando o padrão catequina, sem analisar quais os melhores parâmetros para amostra e sem validar o método .

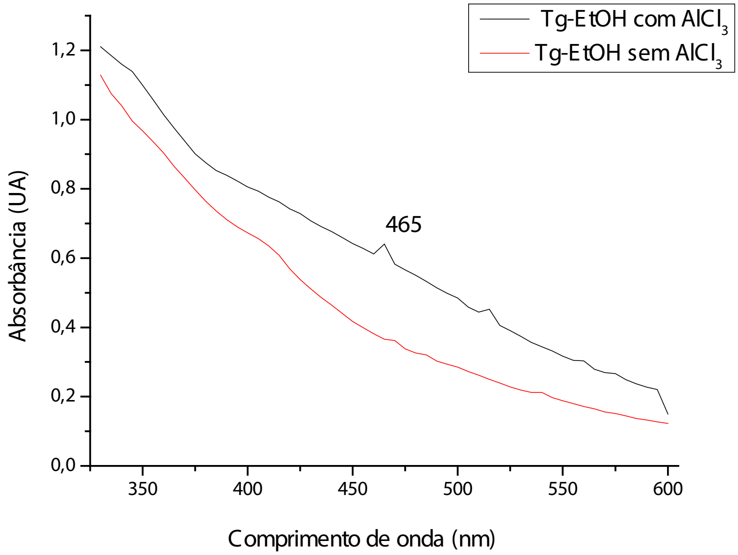


Figura 7. Curva de varredura da análise da solução teste de 1 mg/mL para Tg-EtOH com sobreposição de PSC e PCC.

Observou-se que a cinética de complexação do $AlCl_3$ (Figura 8) com os flavonoides não apresentou diferenças estatísticas (Fcal 1,50 < F*tab* 2,51, ANOVA *one-way*) quando se analisa imediatamente no tempo zero ou após 60 minutos, a reação de complexação

acontece de forma imediata, isso esperando 6 minutos antes de adicionar a solução de $AlCl_3$ e 5 minutos antes de adicionar a solução de NaOH, conforme metodologia. Ao contrário, quando não aguarda esses tempos de 5 e 6 minutos, adiciona os reagentes na sequência as absorbâncias sofrem alterações significativas a partir de 15 minutos (Fcal 13,34 > F*tab* 7,71), como mostra a Figura 8. A diferença entre as duas formas de análise confirmada pelo teste estatístico ANOVA *one-way* (Fcal 676,99 > F*tab* 4,49) e pelo decaimento da absorbância na análise imediata, mostra que o método mais adequado é que aguarda os tempos de 5 e 6 min antes da adição dos reagentes já mencionados, indicando que a espera proporciona o máximo de complexação dos flavonoides.

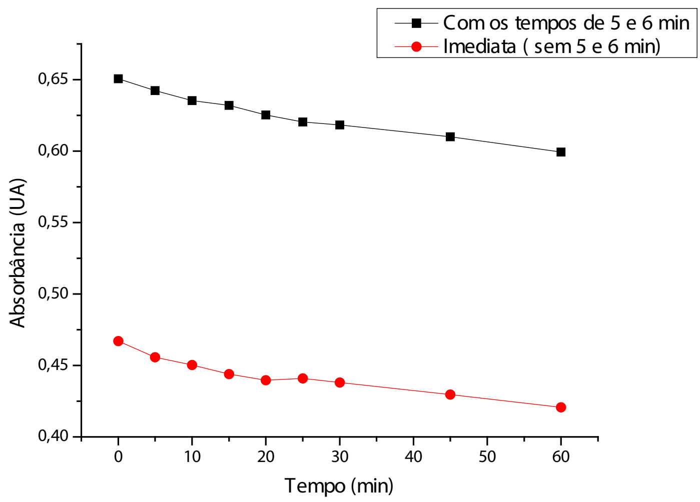


Figura 8. Curvas da cinética de complexação do $AlCl_3$ com os flavonoides em relação ao tempo.

3.3.2 Concentração e volume da solução de cloreto de alumínio

Em relação à avaliação da concentração da solução de cloreto de alumínio a 2,5; 5,0 e 10% m/v, observou-se que não houve diferença entre as menores concentrações (Fcal 0,848 < F*tab* 7,71), no entanto o máximo de absorbância foi observado na concentração de 10%, indicando que nessa concentração proporciona o máximo de complexação. A análise estatística realizada pela ANOVA *one-way*, confirma que há diferença estatística entre a concentração de 10% e as concentrações menores (Fcal 19,29 > F*tab* 5,14). Desta forma, no restante das análises usou-se a concentração de 10% para o cloreto de alumínio.

Posteriormente, testou-se os volumes dessa solução (140, 160, 180 e 200 µL), de acordo com os dados, não houve diferença significativa entre os volumes 160, 180 e 200 µL (Fcal 3,29 < F*tab* 5,14), porém o volume de 180 µL se diferencia do volume 140 µL **(**Fcal

27,5 > F*tab* 7,71), o que mostra que há um decréscimo na absorbância quando diminui o volume para 140 μL. Diante disso, optou por trabalhar com o volume 180 μL, já que não há diferenças entre 160 e 200 μL, mantendo o mesmo volume da metodologia.

3.3.3 Validação por UV-Vis

A legislação preconiza que o método pode ser considerado seletivo se nenhum interferente apresentar absorbância no comprimento de onda específico para a molécula a ser analisada (ICH, 2005; Brasil, 2017). Para as amostras analisadas, o comprimento de onda máximo determinado para a leitura (465 nm) em Tg- EtOH (Figura 7, p. 149) **é** distinto do comprimento de onda máximo da QUE isolada (370 nm), demonstrando que o método mostrou-se seletivo para determinar a quantidade de flavonoides totais na amostra analisada.

A complexação da Quercetina-Al^{3+} causa um deslocamento batocrômico, ou seja, um deslocamento dos seus máximos de absorção para regiões de maior comprimento de onda, o que possibilita a quantificação dos flavonoides sem sofrer influência de outros compostos fenólicos presentes na amostra (Peixoto Sobrinho et al., 2012). Os espectros das amostras analisadas apresentaram absorbâncias numa faixa semelhante quando complexado com $AlCl_3$, individualmente. Porém, diferente do espectro da QUE isolada, visto que no extrato existem outros flavonoides e outros milhares de compostos que podem influenciar no comprimento de absorção máxima da amostra.

Na validação, foi utilizada a QUE como flavonoide para determinação de flavonoides totais nessa espécie, uma vez que, a QUE está presentes nas folhas, e ainda foi comprovada a presença majoritária de isoquercetina, derivado quercetínico glicosilado, além de outros flavonóis que já foram identificados nas folhas de *T. gardneriana* (Macêdo, 2015; Macêdo et al., 2015; Macêdo et al., 2019; Macêdo, 2020).

O parâmetro de linearidade da resposta espectrofotométrica foi avaliado tanto para o padrão analítico QUE quanto para Tg-EtOH. O método espectrofotométrico apresentou linearidade a 465 nm para Tg-EtOH nas concentrações testadas (0,05-2,5 mg/mL). A equação da regressão linear média obtida a partir de três curvas de calibração, foi y = 0,5162x + 0,0252, em que y é a absorbância (nm) e x a concentração (mg/mL) em equivalentes de QUE. O coeficiente de determinação obtido foi R^2=0,9989, comprovando a adequação do método no intervalo avaliado (Brasil, 2017). O padrão também teve relação linear entre o aumento da concentração do analito e a resposta espectrofotométrica na faixa de intervalo analisado, com R^2=0,9952, isto significa que 99,52% da variabilidade experimental foi explicada satisfatoriamente pela equação obtida y = 1,5535x + 0,0023. As duas curvas apresentaram valores residuais homocedásticos, confirmando a homocedasticidade do método. Os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram 0,05 e 0,15 mg/mL, respectivamente.

A exatidão por recuperação definida como a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico foi avaliado através da adição de uma quantidade conhecida do padrão QUE (200 µg/mL) na solução teste. O resultado da recuperação foi obtido em porcentagem pela equação descrita nos procedimentos de validação. Os dados experimentais obtidos revelaram a média de recuperação do padrão de 102,7% e coeficiente de variância 1,22%, atestando este valor como aceitável (Brasil, 2017). Os dados demostram que o método analítico desenvolvido é satisfatoriamente exato.

O método desenvolvido demonstrou ser preciso nos três níveis avaliados: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade, ou seja, foi capaz de proporcionar resultados próximos de uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra (ICH, 2005; Brasil, 2017). O método apresentou uma boa repetibilidade, visto que, o CV(%) foi inferior ao especificado pela legislação como mostra a Tabela 8.

Amostra	**Analista**	**Concentração (Dia 1)**	**Concentração (Dia 2)**	**F cal**	**F *tab***	**Repetitividade**
Tg-EtOH	1	0,191± 1,72	0,188± 2,32	0,76	4,75	0,299± 1,72
	2	0,184± 2,38	0,189± 2,52			

*Valores da concentração em média por mg/mL ± coeficiente de variação (CV %), n=6, p<0,05.

Tabela 8. Resultados obtidos na análise de precisão intermediária e repetitividade do método por UV-vis.

Em relação à precisão intermediária, o método foi preciso para análises realizadas por analistas diferentes em dias consecutivos, estando à variação encontrada, dentro dos limites especificados, uma vez que, os dados não apresentaram diferenças estatísticas significativas (Fcal < F*tab*) com nível de significância de 0,05, de acordo com a ANOVA *two-way* (Tabela 8). A reprodutividade foi atendida, quando avaliados equipamentos distintos, de acordo com a ANOVA *one-way* (Fcal < F*tab*) com nível de significância de 0,05, mostrados na Tabela 9.

Parâmetro	**Variáveis (marca)**	**Concentração**	**F cal**	**F *tab***
Espectrofotômetro UV-Vis	EVEN®	0,371± 4,04	0,35	7,71
	Nova Instruments®	0,378± 1,39		

*Valores da concentração em média por mg/mL ± coeficiente de variação (CV %), n=6, p<0,05.

Tabela 9. Resultados obtidos na análise de reprodutibilidade do método por UV-Vis.

Foi constatado que o método possui robustez intrínseca em meio às variações realizadas (Tabela 10). Os fatores da robustez foram avaliados em triplicata individualmente e todos os parâmetros conjuntamente. Os resultados apresentaram F*cal* inferiores aos F*tab*, conforme ANOVA *one-way*, demonstrando que não há diferença entre as variáveis analisadas de forma individual e em todos os fatores analisados (ANOVA, *two-way,* F*cal* < F*tab*).

Parâmetro	Variável	Concentração	*F* cal	*F tab*
Marca do solvente	Synth®	0,373 ± 2,48	0,35	7,71
	Dinâmica®	0,367 ± 4,99		
Comprimento de onda (nm)	463	0,394± 1,70	1,15	7,71
	467	0,388 ± 1,91		
Interação fatores (ANOVA two-way)	-	-	1,28	4,75

*Valores da concentração em média por mg/mL ± coeficiente de variação (CV %), n=3, p<0,05.

Tabela 10. Resultados da robustez para o método avaliado por UV-Vis.

Os métodos analíticos propostos neste trabalho foram desenvolvidos a fim de disponibilizar procedimentos analíticos para quantificação dos marcadores químicos de *T. gardneriana* devido à ausência de métodos oficiais para a referida espécie, no intuito de quantificar o marcador químico majoritário, além de oferecer outro método validado otimizado para identificar e quantificar a quercetina na espécie (Macêdo et al., 2019).

Os métodos desenvolvidos neste estudo podem ser considerados intercambiáveis, uma vez que, as amostras aplicadas na validação de ambos foi a mesma. Entretanto, as metodologias apresentam faixas de linearidade distintas e complementares. O método cromatográfico é mais eficiente para o controle de qualidade de matrizes vegetais, devido a sua maior sensibilidade e seletividade para quantificação de isoquercetina e quercetina em extratos e produtos obtidos dessa espécie. No entanto, a espectrofotometria na região do UV-Vis é uma alternativa mais acessível, rápida e de baixo custo para o doseamento de flavonoides das drogas vegetais na rotina laboratorial (Peixoto Sobrinho et al., 2012; Figueirêdo et al., 2015; Alencar Filho et al., 2019).

Os dados confirmam que os métodos encontram-se em conformidade com a legislação vigente e apresenta confiabilidade dos resultados. Os parâmetros estudados garantiram rapidez, seletividade, linearidade, exatidão e precisão, apresentando-se, portanto, validados conforme as resoluções 899/2003 e 166/2017 da ANVISA. A validação dos métodos por diferentes técnicas permitirá a continuação dos estudos envolvendo

extratos de *T. gardneriana*, a fim de comparar a influência de diferentes métodos de extração no conteúdo dessas substâncias e diferentes épocas de coletas das folhas.

4 I CONCLUSÃO

As metodologias recomendadas neste trabalho podem ser seguramente aplicadas para quantificação dos marcadores químicos nas análises de controle de qualidade de *T. gardneri*ana, pois, demonstraram estar em conformidade com a legislação. O método cromatográfico permite quantificar isoquercetina e quercetina em matérias-primas obtidas da espécie. Para testes mais simples, a metodologia por espectrofotometria para doseamento de flavonoides totais pode ser aplicada devido a sua rapidez e baixo custo. Destarte, considera-se a relevância desse estudo, visto a ausência de métodos analíticos validados para o doseamento de flavonoides totais, sobretudo o constituinte majoritário na espécie em questão.

REFERÊNCIAS

Almeida, T. S., 2016. Identificação, atividade antioxidante e análise toxicogenômica de compostos fenólicos de sementes de *Triplaris gardneriana* Wedd. Univ. Fed. do Ceará (215p).

Almeida, T. S. de, Neto, J. J. L., Sousa, N. M. de, Pessoa, I. P., Vieira, L. R., Medeiros, J. L. de, Boligon, A. A., Hamers, A. R. M., Farias, D. F., Peijnenburg, A., Carvalho, A. F. U., 2017. Phenolic compounds of *Triplaris gardneriana* can protect cells against oxidative stress and restore oxidative balance. Biomed. Pharmacother. 93, 1261–1268. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.07.050

Alencar Filho, J. M., Teixeira, H. A., Carvalho, I. S., Alencar, M. V. V. O., Souza, N.A. C., Araújo, T. C. L., Pereira, E. C. V., Amariz, I. A., Sampaio, P. A., Rolim-Neto, P. J., Rolim, L. A., Araújo, E. C. C. (2019). Development and validation of an analytical method for quantification of total flavonoids in *Alternanthera brasiliana* by ultraviolet-visible absorption spectrophotometry. 18, 920-927.

Braz Filho, R.; Rodrigues, A. S., 1974. Constituintes químicos de *Triplaris gardneriana.* In: XXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 1974, Recife, Pernambuco. Ciência e Cultura. 26, 184.

Brasil, 2003. Resolução Específica nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos. Diário Of. [da] República Fed. do Bras. 2003, 12.

Brasil, 2017. RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Diário Of. [da] República Fed. do Bras. 2017, 22.

Carneiro, J.G.D.M.E., Cito, A.M.D.G.L., Pessoa, E.D.F., 2010. Constituintes voláteis do fruto do pajeuzeiro (*Triplaris* sp.). Rev. Bras. Frutic. 32, 907–909. https://doi.org/10.1590/S0100-29452010005000088

Figueirêdo, C. B. M., Alves, L.D.S., Silva, C.C. de A.R., Soares, M F. de L. R., Ferreira, P. de A., da Silva, R.M.F., Rolim-Neto, P.J., 2015. Doseamento de flavonoides totais das partes aéreas de *Thuja occidentalis* linn. (Cupressaceae). Rev. Ciencias Farm. Basica e Apl. 36, 509–516.

Hussein, A.A., Barberena, I., Correa, M., Coley, P.D., Solis, P.N., Gupta, M.P., 2005. Cytotoxic flavonol glycosides from *Triplaris cumingiana.* J. Nat. Prod. 68, 231–233. https://doi.org/10.1021/np049803g

International conference on harmonization. ICH. 2005. Validation of Analytical Procedures: Text And Methodology Q2(R1). Food and Drug Administration, USA 17.

Lopes Neto, J. J. L., Almeida, T. S. de, Medeiros, J. L. de, Vieira, L. R., Moreira, T. B., Maia, A. I. V., Ribeiro, P. R. V., Brito, E.S. de, Farias, D. F., Carvalho, A. F. U., 2017. Impact of bioaccessibility and bioavailability of phenolic compounds in biological systems upon the antioxidant activity of the ethanolic extract of *Triplaris gardneriana* seeds. Biomed. Pharmacother. 88, 999–1007. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.01.109

Macêdo, S. K. S., 2015. Estudo químico e avaliação da atividade biológica *in vitro* de *Triplaris gardneriana* Wedd . Petrolina-PE. Univ. Fed. do Val. do São Francisco (214p).

Macêdo, S. K. S., Almeida, T. dos S., Ferraz, C. A. A., Oliveira, A.P., Anjos, V. H. A., Siqueira, F. J. A., Araújo, E. C. da C., Alemida, J. R. G. da S., Silva, N. D. S., Nunes, X. P., 2015. Identification of flavonol glycosides and *in vitro* photoprotective and antioxidant activities os *Triplaris gardneriana* Wedd. J. Med. Plants Res. 9, 207–215. https://doi.org/10.5897/JMPR2014.5555

Macêdo, S. K. S., Lavor, A. L. de, Silva, N. D. dos S., Almeida, T. dos S., Paulo, I. M. M., Bezerra, G. S., Macedo, F. K. S., Anjos, V. H. A. dos, Filho, J. A. de S., Almeida, J. R. G. da S., Nunes, X. P., 2016. GC-MS analysis of esterified fatty acids obtained from leaves and seeds of *Triplaris gardneriana* Wedd . African J. Pharm. Pharmacol. 10, 623–630. https://doi.org/10.5897/AJPP2016.4586

Macêdo, S. K.S., Almeida, T. S., Alencar Filho, J. M. T., Lima, K. S. B., Libório, R. C., Costa, M. M., Rolim Neto, P. J.; Rolim, L.A.; Nunes, X. P. (2019). Phytochemical identification and quantification of quercetin in *Triplaris gardneriana* Wedd. leaves by HPLC-DAD with evaluation of antibacterial activity. Natural product research, 1-6.

Macêdo, S. K.S., 2020. desenvolvimento de matéria-prima padronizada em forma farmacêutica sólida com atividade antinociceptiva à base de *Triplaris gardneriana* Wedd. **.** Univ. Fed. Rural de Pernambuco (241p).

Oliveira, P.E.S., Conserva, L.M., Lemos, R.P.L., 2008. Chemical constituents from *Triplaris americana* L. (Polygonaceae). Biochem. Syst. Ecol. 36, 134–137. https://doi.org/10.1016/j.bse.2007.06.001

Paiva, C. M., 2018**.** Caracterização fitoquímica, estudo das atividades biológicas e toxicológicas de extrato aquoso de folhas de *Triplaris gardneriana* Wedd**.** Univ. Fed. de Pernambuco (94p).

Peixoto Sobrinho, T. J. S., Gomes, T. L. B., Cardoso, K. C. M., Albuquerque, U. P., Amorim, E. L. C., 2012. Teor de flavonóides totais em produtos contendo pata-de-vaca (*Bauhinia* L.) comercializados em farmácias de Recife/PE. Rev. Bras. Plantas Med. 14, 586–591. https://doi.org/10.1590/S1516-05722012000400003

Simões, C.M.O., Schenkel, E. P., Gosmann, G., Mello, J. C. P., Mentz, L.A., Petrovick, P. R. 2010. **Farmagnosia da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre: UFRGS.

Ziliotto, J., Farina, C., Souza, K.C.B., 2012. Validação de método analítico para doseamento de flavonoides totais em cápsulas contendo extrato seco de *Passiflora incarnata* L. Rev. Ciencias Farm. Basica e Apl. 33, 341–346.

US-FDA, 2000. United States Food and Drug Administration. Guidance for Industry, Analytical Procedures and Methods Validation.

CAPÍTULO 12

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS A NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO $CoFe_2O_4$

Data de aceite: 01/06/2021

Caio Carvalho dos Santos
Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP)
Araraquara –SP, Brasil
ORCID 0000-0002-2948-1480

Wesley Renato Viali
Instituto Federal de Educação Goiano
Ciência e tecnologia
Rio Verde, GO, Brasil.
ORCID 0000-0001-5128-3280

Eloiza da Silva Nunes Viali
Instituto Federal de Educação Goiano
Ciência e tecnologia
Rio Verde, GO, Brasil.
ORCID 0000-0001-7959-5972

Miguel Jafelicci Júnior
Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP)
Araraquara –SP, Brasil.
ORCID 0000-0003-2574-9926

Rodrigo Fernando Costa Marques
Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP)
Araraquara –SP, Brasil.
Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados, CEMPEQC, Instituto de Química Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), Araraquara –SP, Brasil.
ORCID 0000-0003-0195-3885

RESUMO: Nanopartículas magnéticas têm sido intensamente pesquisadas desde os primeiros relatos na literatura durante a década de 1940, o uso destes materiais desde a biomedicina (sistemas de liberação de fármacos, agente de contraste por ressonância magnética, fluido de hipertermia) até o campo tecnológico (trocador de calor) fornecem uma ampla gama de aplicações. A obtenção de nanopartículas magnéticas tem sido reportada por uma vasta gama de métodos desde procedimentos físico conhecidos pela expressão "*top-down*" ou métodos químicos representados pela expressão "*button-up*". Dentre os métodos químicos de obtenção de nanopartículas magnéticas, o método de co-precipitação em meio alcalino é um procedimento clássico para a obtenção de nanopartículas magnéticas com estrutura cristalina do tipo AB_2O_4 este método ficou muito conhecido a partir de 1981 pelo trabalho de Massart que descreveu uma nova metodologia para estabilizar os nanomateriais produzidos em meio aquoso, através da formação de um precipitado preto um precipitado preto, magnético, na qual as nanopartículas possuem morfologia esférica e alta polidispersividade. Devido ao pequeno tamanho das nanopartículas formadas e consequentemente sua alta energia de superfície essas partículas tendem a formar aglomerados ou agregados ou ainda adsorverem moléculas em sua superfície para alcançar uma

situação de maior estabilidade, este fato torna a funcionalização ou adsorção de íons mais fácil e permite modificar esses materiais para uma grande gama de aplicações utilizando íons e moléculas que poderão fornecer as características desejadas. Neste contexto são apresentados os resultados da síntese de nanopartículas magnéticas a base de ferrita de cobalto, sintetizadas pela co-precipitação de íons Co^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino. Após a síntese as nanopartículas foram submetidas à adsorção de ânions, NO_3^-, Cl^-, ClO_4^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} e citrato para modificação das propriedades coloidais destes sistemas, as propriedades foram avaliadas através de medidas de potencial zeta em função do pH, para observar a adsorção específica.
PALAVRAS - CHAVE: Nanopartículas magnéticas, co-precipitação, ferrita e adsorção de íons.

STUDY OF IONS ADSORPTION TO $CoFe_2O_4$ COBALT FERRITE NANOPARTICLES.

ABSTRACT: Magnetic nanoparticles have been intensively researched since the first reports in the literature during the 1940s, using these materials from biomedicine (drug delivery systems, magnetic resonance contrast agent, and hyperthermia fluid) to the technological field (heat exchanger) provide a wide range of applications. Obtaining magnetic nanoparticles has been reported by a wide range of methods from physical procedures known by the term “top-down” or chemical methods represented by the term “button-up.” Among the chemical methods of obtaining magnetic nanoparticles, the co-precipitation method in an alkaline medium is a classic procedure for obtaining magnetic nanoparticles with AB_2O_4 type crystalline structure. Massart described a new methodology to stabilize nanomaterials produced in an aqueous medium by forming a black and magnetic precipitate. The nanoparticles have a spherical morphology and high polydispersity. Due to the small size of the nanoparticles formed and their high surface energy, these particles tend to form agglomerates or aggregates or even adsorb molecules on their surface to achieve a situation of more excellent stability. This fact makes functionalization or ion adsorption easier and allows modify these materials for a wide range of applications using ions and molecules that can provide the desired characteristics. In this context, the results of the synthesis of magnetic nanoparticles based on cobalt ferrite are presented, synthesized by the co-precipitation of Co^{2+} and Fe^{3+} ions in an alkaline medium. After synthesis, the nanoparticles were subjected to anion adsorption, NO_3^-, Cl^-, ClO_4^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} and citrate to modify the colloidal properties of these systems. The properties were evaluated through zeta potential measurements as a function of pH to observe specific adsorption.
KEYWORDS: Magnetic nanoparticles, co-precipitation, ferrites, and ion adsorption.

INTRODUÇÃO

Desde a década de 1940 com as descobertas da magnetoreologia e a eletroreologia deu se início a um campo multidisciplinar bastante vasto que viria aumentar significativamente nos anos seguintes (BASTOLA; HOSSAIN, 2020; ODENBACH, 2002; RABINOW, 1948). Seja no uso dos fluidos magnéticos propostos por Papel em 1965 (ODENBACH, 2000),

ou posteriormente pelo método proposto por Massart em 1981 que permitia a obtenção de nanopartículas magnéticas utilizando o método de co-precipitação em meio alcalino para obtenção de fluidos magnéticos iônicos e que se difundiria amplamente (ODENBACH, 2000; SHARIFIANJAZI et al., 2020).

A obtenção e o uso de nanopartículas magnéticas aumentou exponencialmente desde suas primeiras propostas na literatura, isso é devido as propriedades únicas que esses materiais apresentam que são distintas dos materiais em volume estendido (bulk), como por exemplo permitir o controle de fluxo em circuitos microfluídicos, associado a facilidade de modificação da superfície desses materiais por diferentes íons e moléculas multifuncionais que permitiram expandir a vasta gama de aplicações desses nanomateriais (MOHAMMED et al., 2017; QUAN et al., 2021).

Nanopartículas magnéticas tem sido amplamente pesquisada em áreas como a biomedicina, em usos como liberação controlada de fármacos, agentes de contraste para ressonância magnética, ou ainda como fluido de hipertermia, ou ainda aplicações em setores tecnológicos, como selos magnéticos, fluidos magnetoreológicos, alto-falantes, suportes para catalise enzimáticas ou em sistemas trocadores de calor como nanofluidos (BRANDT et al., 2019, 2021; LUCENA et al., 2020b, 2020a; MOHAMMED et al., 2017; PIAZZA et al., 2020; SANTOS et al., 2020a).

A obtenção de nanomateriais magnéticos tem sido amplamente reportada por uma vasta gama de métodos desde procedimentos físico ou métodos químicos normalmente esses termos são representados pelas expressões “top-down” e “button-up” e descrevem respectivamente os processos físicos e químicos de obtenção de nanomateriais como pode ser observado na Figura 1 (IQBAL; PREECE; MENDES, 2012; ISAACOFF; BROWN, 2017; SAMROT et al., 2021).

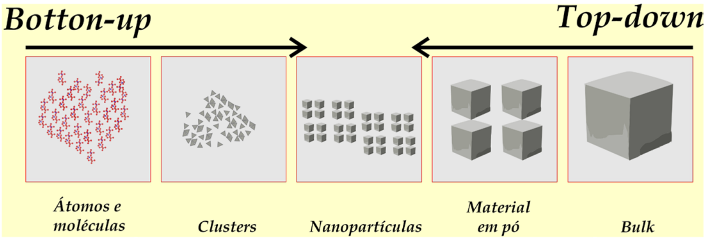


Figura 1. Esquema para obtenção de nanomateriais por métodos físicos “top-down” e por métodos químicos “botton-up”.

Dentre a grande diversidade de métodos químicos de obtenção de nanopartículas magnéticas, o método de co-precipitação em meio alcalino é um método que se difundiu muito após a metodologia descrita por Massart em 1981 a qual permitia através de uma

rota simples e barata a obtenção de nanopartículas magnéticas com estrutura cristalina do tipo AB_2O_4 dispersas em meio aquoso, através da formação de um precipitado preto um precipitado preto, magnético, formado por nanopartículas geralmente com diâmetro médio inferior a 20 nm e que possuem morfologia esférica e alta polidispersividade (LAGROW et al., 2019; MASSART, 1981, PETERNELE et al., 2014).

Devido ao pequeno tamanho dos nanomateriais e sua alta energia de superfície esses nanomateriais tendem a formar aglomerados ou agregados ou ainda adsorverem moléculas em sua superfície para alcançar uma situação de maior estabilidade, este fato torna a funcionalização ou adsorção de íons mais fácil e permite modificar esses materiais para uma grande gama de aplicações utilizando íons e moléculas que poderão fornecer as características desejadas (LIU et al., 2020; WANG et al., 2020). Por exemplo recentemente Brandt et al., 2021 obtiveram sucesso na síntese de uma nanoplataforma híbrida de óxido de ferro com revestimento polimérico a base do copolímero em bloco PCL-PEGMA modificado com ácido fólico, com capacidade de incorporação de ácido fólico de 95%, e com capacidade de liberação lenta do mesmo por até 96 horas o que garante ao material potencial como sistema de liberação controlada de fármacos (BRANDT et al., 2021). Já Rodriguez et al., 2021 publicaram um trabalho onde avaliaram a adsorção de diferentes aminoácidos sobre as nanopartículas magnéticas de magnetita ao os nanomateriais foram caracterizados por diferentes técnicas que mostraram um grande potencial como candidatos a agentes antitumorais, imunomoduladores e antiparasitários.

Do ponto de vista tecnológico Santos et al. 2020 obtiveram nanofluidos magnéticos baseados em nanopartículas de magnetita, que foram incialmente modificadas com ácido cítrico e depois com um polímero polietilenoglicol com a finalidade de obterem dispersões coloidais magnéticas com alta estabilidade coloidal que podem ser utilizados como fluidos trocadores de calor (SANTOS et al., 2020a).

A obtenção e modificação da superfície de nanopartículas magnética é um campo muito amplo na qual muitas possibilidades podem ser exploradas para obtenção de materiais com as mais diversas propriedades. Nesse contexto este trabalho apresenta os resultados da síntese de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, obtidas pelo método de co-precipitação em meio alcalino usando precursores de íons Co^{2+} e Fe^{3+} seguida da avaliação desse sistema quando exposto a diferentes ânions (NO_3^-, Cl^-, ClO_4^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} e citrato). A adsorção específica dos ânions sobre as nanopartículas foi avaliada utilizado a medidas de potencial zeta em função do pH.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os solventes e reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico e foram utilizados sem qualquer purificação. O gás argônio (Ar) foi usado como gás de purga durante as sínteses dos nanomateriais. A ferrita de cobalto foi sintetizada através do método

de co-precipitação em meio alcalino modificado (MASSART, 1981) conforme a Equação 1(SANTOS et al., 2020a). O esquema de obtenção das nanopartículas é apresentado na Figura 2, brevemente, foi preparada uma solução de 250 mL de uma mistura de sais de cobalto e ferro na proporção molar de 1:2, ($CoCl_2 .6H_2O$, Sigma Aldrich 98%, $FeCl_3 .6H_2O$, Sigma Aldrich 97%). Esta solução foi adicionada em 500 mL de uma solução de NaOH 1,5 $molL^{-1}$, (Synth 85%) a solução ficou reagindo por 15 minutos este sobre agitação magnética constante e a temperatura de ebulição, ocorreu a precipitação de um sólido magnético de coloração negra. O precipitado negro e magnético obtido (PS) obtido foi isolado através da centrifugação. O sobrenadante foi descartado, o precipitado foi lavado com água destilada. Após as partículas foram dialisadas por cinco dias realizando trocas frequentes da água destilada.

$$Fe^{2+}_{(aqueous)} + 2Fe^{3+}_{(aqueous)} + 8OH^{-}_{(aqueous)} \rightarrow Fe_3O_{4(Solid)} + 4H_2O_{(liquid)} Co^{2+}{}_{(aquoso)} +$$

$$2Fe^{3+}{}_{(aquoso)} + 8OH^{-}{}_{(aquoso)} \quad CoFe_2O_{4(Sólido)} + 4H_2O_{(líquido)} \qquad Equação\ (1)$$

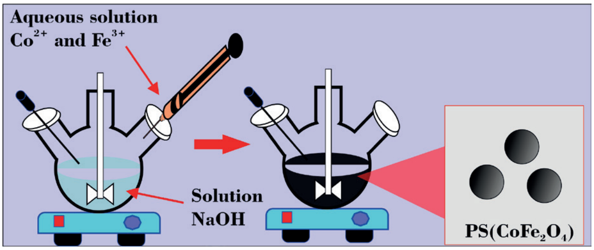


Figura 2. Esquema experimental da obtenção das nanopartículas de ferrita de cobalto (PS).

Após uma alíquota desse material foi seca em estufa a 50 °C por 48 horas, o material foi macerado e peneirado a caracterização da amostra por difração de raios X (XRD).

Para o estudo de adsorção dos ânions sobre as nanopartículas foram preparadas previamente 50 mL de soluções ácidas na concentração de 0,1 $molL^{-1}$ dos seguintes ácidos sulfúrico (Mallinckrodt 97,5%), clorídrico (Synth 36,5%), fosfórico (Merk 85%), perclórico (Reagen 70%), nítrico (J.T BACKER 69%) e ácido cítrico (Merk 99%). Após foram preparadas dispersões contendo 50 mg de PS mais 1 mL do ácido cujo aníon a ser avaliado. As amostras foram então colocadas em banho ultrassom por 30 minutos, após essa etapa uma alíquota contendo 100 µL da amostra foi adicionada a um frasco contendo 10 mL de uma solução de cloreto de sódio (Sigma Aldrich 98%,) 1$mmolL^{-1}$, essa dispersão foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado, uma nova alíquota contendo 10 mL de NaCl foi adicionado e a as amostras foram então redispersas com auxílio do ultrassom por 30 minutos, após essa etapa foi realizada a titulação e avaliação do potencial zeta de cada uma dessas amostras como pode ser observado na Figura 3 a nomenclatura adotada para

cada aostra é apresentada na Tabela 1.

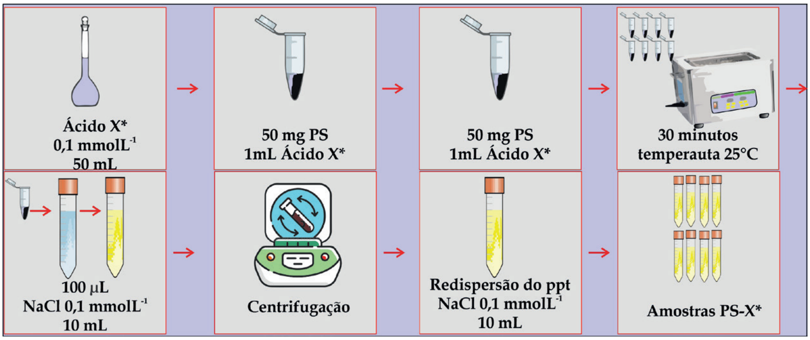


Figura 3. Esquema experimental do prepare das amostras de PS com os ânions adsorvidos. X* é referente ao respectivo ânion ao qual o PS foi colocado em contato, os seguintes ânions foram avaliados NO_3^-, Cl^-, ClO_4^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} e citrato sendo adotada as seguintes nomenclaturas para cada uma das amostras PS-N (NO_3^-), PS-C (Cl^-), PS-C2 (ClO_4^-), PS-P (PO_4^{3-}), PS-S (SO_4^{2-}), PS-AC (ácido cítrico) e PS-H (água).

PS	Tratamento com ácido	PS-X
PS	HNO_3	PS-N
PS	HCl	PS-C
PS	$HClO_4$	PS-C2
PS	H_3PO_4	PS-P
PS	H_2SO_4	PS-S
PS	Ácido Cítrico	PS-AC

Tabela 1. Nomenclatura das amostras dos nanomateriais após o tratamento com os diferentes ácidos para avaliação da adsorção dos aníons.

<u>Caracterização do PS</u>

O precipitado negro após seco e macerado foi caracterizado em difratômetro de raios X foram obtidos em um equipamento Rigaku Rotaflex Ru-200B utilizando radiação de CuKα (λ=1,5418 Å) e as seguintes condições de trabalho: 40 kV, corrente de 40mA no intervalo de 20 a 80º a uma velocidade de 0,02/s localizado no Instituto de Química de Araraquara.

<u>Caracterização de NP-A</u>

A análise de potencial zeta de cada uma das amostras foi feita utilizando um equipamento Zetasizer Nano Zs, Malvern, acoplado com um acessório de titulação automática MTP-2 localizado no Instituto de Química de Araraquara. O potencial zeta foi

medido utilizando como eletrólito nas titulações NaCl 1mmolL^{-1}, e titulantes NaOH (10 - 100 mmolL^{-1}) e HCl (10 - 100 mmolL^{-1}), as amostras foram tituladas em um intervalo de pH entre 3 e 10, sendo cada ponto medido em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura cristalina da ferrita de cobalto foi avaliada através da análise de difração de raios (XRD). O difratograma de raios-X da amostra assim como o padrão de difração da carta 88-2152 JPCDS são apresentados na Figura 4. Com base no difratogramas da amostra PS foi calculado o diâmetro médio dos cristalitos, utilizando para isso a equação de Scherrer (Equação 2),

$$D_{xrd} = \frac{K\lambda}{\beta cos(\theta)} \qquad \text{Equação (2),}$$

na qual D_{xrd} é o diâmetro médio dos cristalitos, K é a constante relacionada a forma dos cristalitos para materiais esféricos assume o valor de 0,94, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada como emissor de raios X (CuK_α λ=1,5418 Å), β é a largura a meia altura do pico mais intense e θ é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior intensidade (SANTOS et al., 2020a). A partir da equação e relação inversa de proporcionalidade entre a largura a meia altura e o tamanho dos cristalitos, temos que quanto mais alargado forem os picos, menor será o tamanho dos cristalitos. Fisicamente o alargamento dos picos de difração (XRD) normalmente são causados pela óptica não ideal instrumental e pela dispersão do comprimento de onda devido as imperfeições estruturais da amostra. Esse alargamento normalmente é subdividido em alargamento de tamanho e alargamento de deformação. O primeiro é causado pelo tamanho finito de domínios que causa a difração de forma incoerente uns em relação aos outros. O Segundo alargamento é causado por vários deslocamentos dos átomos em relação ás suas posições na rede periódica do material (VAN BERKUM et al., 1994). O diâmetro médio do cristalito calculado foi de aproximadamente 18 nm.

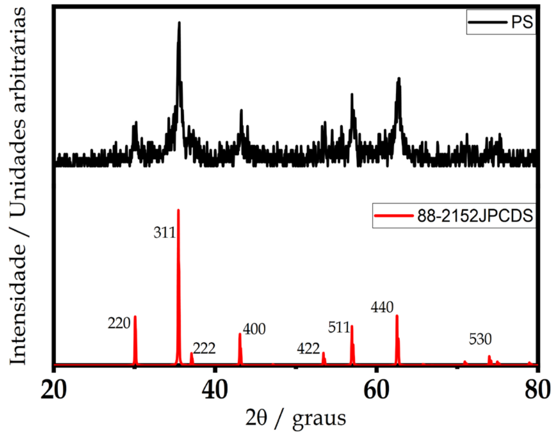


Figura 4. Difratogramas de raios-X da amostra PS e da carta cristalográfica 88-2152 JPCDS.

A análise de potencial zeta foi utilizada para demonstrar a adsorção específica dos ânions sobre as nanopartículas magnéticas (FRITZ et al., 2002; OHSHIMA, 2014; QIAO et al., 2019; ZHU et al., 2018), na Figura 5 observa-se as curvas de titulação de potencial zeta das amostras que não apresentaram adsorção específica de íons, nas condições analisadas. As amostras PS-N e PS-C, que foram colocadas com os íons de nitrato e de cloreto respectivamente não mostraram modificações significativos nos valores de potencial zeta em função do pH o comportamento observado foi muito semelhante a amostra teste PS-H, que foi realizada na ausência de ácidos. Para essas amostra observou-se que abaixo de pH 6 as amostras apresentaram valores de potencial zeta acima de 30 mV positivo indicando que nessas condições os nanomateriais poderiam apresentar estabilidade eletrostática, além disso o ponto isoelétrico (IEP) para essas amostras foram em pH igual a 8,0, 8,3 e 8,9 para as amostras de PS-H, PS-C e PS-N respectivamente, como pode ser observado embora o comportamento das amostras tenha sido muito semelhante ainda foi possível observar um pequeno deslocamento nos valores de IEP que podem ter sido ocasionados principalmente como um artefato visto que essa é a região onde as amostras apresentam tendência a aglomerar o que dificulta a caracterização precisa das amostras nessa região.

A Figura 6 apresenta as curvas de titulação de potencial zeta das demais amostras as quais pode ser observado uma mudança no perfil das curvas devido a adsorção específica dos respectivos ácidos (SANTOS et al., 2017). Embora a amostra PS-P tenha apresentado o módulo de potencial Zeta elevado a partir de pH 5, o que foi observado que a amostra não apresentou estabilidade coloidal e sedimentava durante as análises o que pode favorecer a presença de artefatos durante a análise e que mesmo apresentando carga na superfície devido a adsorção do fosfato sobre as amostras acabam formando agregados e

logo sedimentam. Já nas demais amostras não foi observado efeito semelhante, A amostra PS-AC mostrou estabilidade eletrostática acima de pH 7 e o IEP em 3,4, sabe-se que o ácido cítrico possui três valores de pKa (3,2, 4,8 e 6,40) referente a cada um de seus hidrogênios ionizáveis, desse modo observa-se claramente a presença do ânion citrato sobre as nanopartículas (HONG et al., 2007; WU et al., 2010).

Já as amostras PS-C2 e PS-S, apresentaram um comportamento diferente na qual as duas amostras tiveram baixo valor de potencial zeta durante toda a faixa de pH com o IEP ocorrendo em 9,1 e 8,3 respectivamente esse comportamento das amostras se deve a adsorção dos ânions perclórico e sulfato sobre as nanopartículas (QIAO et al., SANTOS et al., 2020b, 2019; ZHU et al., 2018).

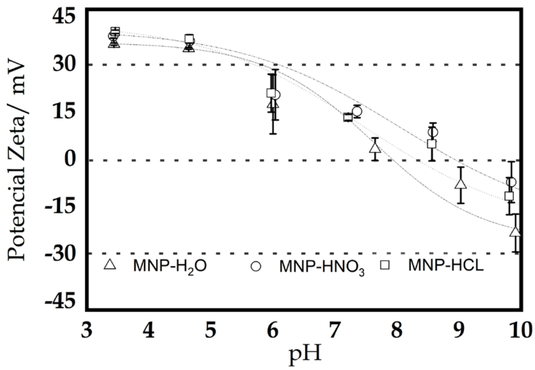


Figura 5. Curvas de potencial zeta em função do pH das amostras PS-H, PS-N e PS-C.

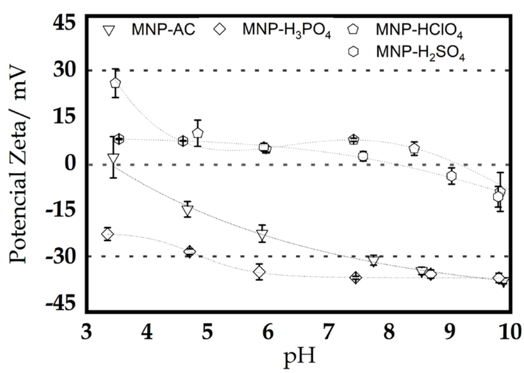


Figura 6. Curvas de potencial zeta em função do pH das amostras PS-AC, PS-P, PS- C2 e PS-S.

CONCLUSÕES

Devido as suas propriedades magnéticas e a facilidade de modificação da superfície com íons e moléculas específicas, nanopartículas magnéticas têm sido intensamente estudadas desde 1940. Sendo que um dos métodos clássicos para obtenção desses materiais é conhecido como co-precipitação em meio alcalino que permite a obtenção de nanopartículas magnéticas com estrutura cristalina do tipo AB_2O_4. Nesse trabalho foram obtidas por esse método nanopartículas de ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$ que puderam ser comprovadas através do difratogramas de raios X da amostra, sendo observado um alargamento dos picos relacionados ao pequeno tamanho dos cristalitos (18 nm). O pequeno tamanho dos nanomateriais produzidos associado à sua alta energia de superfície permitiu avaliar a adsorção específica de íons na superfície dos mesmos, para isso foram avaliados por medida de potencial zeta em função do pH, amostras submetidas ao tratamento com ácidos para observar a possível adsorção específica dos ânions desses ácidos sobre as nanopartículas. Nesse contexto foi observado que as amostras na presença de ácido clorídrico e nítrico, não possuem adsorção específica dos ânions, em contrapartida as amostras expostas aos ânions fosfato, citrato, sulfato e perclorato mostraram mudanças significativas nos valores de potencial zeta indicando a influência desses íons adsorvidos sobre as nanopartículas.

RECONHECIMENTO

Gostaríamos de agradecer a todas as agências de fomento que possibilitaram o desenvolvimento do presente trabalho Capes, CNPq, Finep e Fapesp.

REFERÊNCIAS

BASTOLA, A. K.; HOSSAIN, M. A review on magneto-mechanical characterizations of magnetorheological elastomers. **Composites Part B: Engineering**, v. 200, n. May, p. 108348, 2020.

BRANDT, J. V. et al. Synthesis and colloidal characterization of folic acid-modified PEG-b-PCL Micelles for methotrexate delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, n. February, p. 228–234, 2019.

BRANDT, J. V. et al. Synthesis of core@shell nanoparticles functionalized with folic acid-modified PCL-co-PEGMA copolymer for methotrexate delivery. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 25, p. 100675, 2021.

FRITZ, G. et al. Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions. n. 8, p. 6381–6390, 2002.

HONG, Y.-K. et al. The Effect of Frictional and Adhesion Forces Attributed to Slurry Particles on the Surface Quality of Polished Copper. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. H36, 2007.

IQBAL, P.; PREECE, J. A.; MENDES, P. M. Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches. **Supramolecular Chemistry**, 2012.

ISAACOFF, B. P.; BROWN, K. A. Progress in Top-Down Control of Bottom-Up Assembly. **Nano Letters**, v. 17, n. 11, p. 6508–6510, 2017.

LAGROW, A. P. et al. Unravelling the growth mechanism of the co-precipitation of iron oxide nanoparticles with the aid of synchrotron X-Ray diffraction in solution. **Nanoscale**, v. 11, n. 14, p. 6620–6628, 2019.

LIU, S. et al. Preparation, surface functionalization and application of Fe3O4 magnetic nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 102165, 2020.

LUCENA, G. N. et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Synthesis and characterization of magnetic cross-linked enzyme aggregate and its evaluation of the alternating magnetic field (AMF) effects in the catalytic activity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 516, n. June, p. 167326, 2020a.

LUCENA, G. N. et al. Surface engineering of magnetic nanoparticles for hyperthermia and drug delivery. **Medical Devices & Sensors**, v. 3, n. 6, p. 1–6, 2020b.

MASSART, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 17, n. 2, p. 1247–1248, 1981.

MOHAMMED, L. et al. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. **Particuology**, v. 30, p. 1–14, 2017.

ODENBACH, S. **Magnetoviscous effects in ferrofluids**. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2000. v. 10

ODENBACH, S. (ED.). **Ferrofluids Magnetically Controllable Fluids and Their Applications**. 1. ed. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.

OHSHIMA, H. **CHAPTER 1 - Interaction of colloidal particles**. [s.l.] Elsevier B.V., 2014.

PETERNELE, W. S. et al. Experimental investigation of the coprecipitation method: An approach to obtain magnetite and maghemite nanoparticles with improved properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, n. 1, p. 1–11, 2014.

PIAZZA, R. D. et al. PEGlatyon-SPION surface functionalization with folic acid for magnetic hyperthermia applications PEGlatyon-SPION surface functionalization with folic acid for magnetic hyperthermia applications. **Materials Research Express PAPER**, v. 7, n. 15078, p. 10, 2020.

QIAO, K. et al. Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation : A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 97, p. 227–236, 2019.

QUAN, K. et al. Possibilities and impossibilities of magnetic nanoparticle use in the control of infectious biofilms. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 69, p. 69–78, 2021.

RABINOW, J. The Magnetic Fluid Clutch. **Transactions of the American Institute of Electrical Engineers**, v. 67, p. 1308–1315, 1948.

RODRIGUEZ, A. F. R. et al. Evaluation of antiplasmodial activity and cytotoxicity assays of amino acids functionalized magnetite nanoparticles: Hyperthermia and flow cytometry applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 125, 112097, 2021.

SAMROT, A. V. et al. A review on synthesis, characterization and potential biological applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, n. September 2020, p. 100042, 2021.

SANTOS, C. C. DOS et al. Aqueous Nanofluids Based on Copper MPA : Synthesis and Characterization. Materials Research, v. 20, p. 104–110, 2017.

SANTOS, C. C. DOS et al. Colloidal stability study of Fe3O4 - based nanofluids in water and ethylene glycol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 0123456789, 2020a.

SANTOS, C. C. DOS et al. Aqueous Nanofluids based on Thioglycolic acid-coated copper sulfide nanoparticles for heat-exchange applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 313, p. 113391, 2020b.

SHARIFIANJAZI, F. et al. Magnetic CoFe2O4 nanoparticles doped with metal ions: A review. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 18391–18412, 2020.

VAN BERKUM, J. G. M. et al. Applicabilities of the Warren-Averbach analysis and an alternative analysis for separation of size and strain broadening. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. pt 3, p. 345–357, 1994.

WANG, Y. et al. Engineering ferrite nanoparticles with enhanced magnetic response for advanced biomedical applications. **Materials Today Advances**, v. 8, 2020.

WU, L. et al. Interaction and stabilization of DMF-based alumina suspensions with citric acid. **Powder Technology**, v. 203, n. 3, p. 477–481, 2010.

ZHU, N. et al. Surface Modification of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. p. 1–27, 2018.

CAPÍTULO 13

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE HIDROLISADOS DE BSG NA SUBSTITUIÇÃO DA SOJA COMO PROTEINA VEGETAL ADICIONADA

Data de aceite: 01/06/2021

Suyanne Teske Pires
Universidade do Oeste de Santa Catarina

Rodrigo Geremias
Universidade do Oeste de Santa Catarina

RESUMO: O Brasil tornou-se uma grande potência na indústria cervejeira, considerado o terceiro maior fabricante mundial. Em contrapartida da economia, esse avanço torna-se uma preocupação no o setor ambiental, tendo em vista que é uma das maiores produtoras de resíduos agroindustriais. O bagaço de malte é considerado o principal resíduo, responsável por 85% dos subprodutos da produção cervejeira. A presente pesquisa visa verificar a possibilidade de aproveitamento de hidrolisados oriundos do bagaço de malte como fonte de proteína vegetal em substituição da farinha de soja em produtos cárneos/embutidos. Foram realizadas as análises de capacidade de retenção de água, óleo e capacidade emulsificante com as amostras de hidrolisado de bagaço de malte e proteína texturizada de soja. O hidrolisado de bagaço de malte apresentou resultados satisfatórios para as propriedades funcionais avaliadas, resultados inferiores ao da proteína texturizada de soja apenas para capacidade de retenção de água. Conclui-se que o hidrolisado de bagaço de malte possui elevado potencial de uso em produtos cárneos, ressaltando apenas o alto teor de fibras na amostra, o que pode influenciar em algumas propriedades tecnológicas. Pode-se, desta forma, reduzir possíveis danos ambientais e melhorar a lucratividade do setor.

PALAVRAS - CHAVE: Capacidade de Retenção, Resíduos Agroindustriais, Cervejaria

STUDY ON THE USE OF BSG HYDROLYSIS IN THE SUBSTITUTION OF SOY AS ADDED VEGETABLE PROTEIN

ABSTRACT: Brazil has become a major power in the beer industry, considered the third largest manufacturer in the world. In contrast to the economy, this advance becomes a concern for the environmental sector, given that it is one of the largest producers of agro-industrial waste. Malt bagasse is considered the main residue, responsible for 85% of the by-products of beer production. This research aims to verify the possibility of using hydrolysates from malt bagasse as a source of vegetable protein to replace soy flour in meat / sausage products. The analyzes of water, oil and emulsifying capacity were analyzed with the malt bagasse hydrolyzate and textured soy protein. The malt bagasse hydrolyzate shows satisfactory results for the properties attributed, lower than the textured soy protein only for water retention capacity. It is concluded that the malt bagasse hydrolyzate has a high potential for use in meat products, highlighting only the high fiber content in the sample, which can cause some technological properties. Thus, it can reduce possible environmental damage and improve the sector's profitability.

KEYWORDS: Retention Capacity, Agroindustrial Waste, Brewery.

1 I INTRODUÇÃO

A cerveja é consumida amplamente no mundo desde os primórdios. No Brasil, a produção de cerveja teve início com a imigração europeia, principalmente dos alemães. O ano de 2017 finalizou-se com 679 estabelecimentos legalmente instalados no Brasil, de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), sendo o terceiro maior fabricante mundial de cerveja com 13,3 bilhões de litros produzidos, atrás apenas de grandes potências como China e Estados Unidos (SINDICERV,2020).

O setor resulta em uma imensa cadeia de valor, com inúmeros impactos positivos em outros setores econômicos, como o do agronegócio, transportes, energia, vidro e gerando empregos. No entanto, em contrapartida da economia, esse avanço torna-se preocupante para o meio ambiente, pois a indústria cervejeira é uma das maiores produtoras de resíduos agroindustriais. Os principais resíduos sólidos são o bagaço de malte, leveduras e o lodo (efluente). O bagaço do malte é responsável por 85% dos subprodutos da produção de cerveja. Esse resíduo é proveniente da matéria prima utilizada para a produção do mosto. Foi possível observar que a produção de bagaço do malte é 32% a mais do que a quantidade de cevada inicial, isto é, a cada 100 kg de matéria prima é gerado cerca de 130 kg de resíduo úmido (BROCHIER, CARVALHO, 2009). Segundo Aliyu e Bala (2011), ao final do processo da cerveja, cerca de 20% é bagaço, isto é, para cada 100 litros de cerveja, são obtidos 20 Kg do resíduo. Segundo o SICOBE, Sistema de Controle de Produção de Bebidas, em 2015 o país produziu cerca de 13,2 bilhões de litros de cerveja, que gerou aproximadamente 2,77 bilhões de Kg de bagaço de malte.

O aproveitamento do bagaço do malte como fonte de matéria prima para novos produtos vem despertando o interesse tanto de pesquisadores como das indústrias produtoras e pode ser uma alternativa bem-sucedida, pois são considerados pela Classificação Internacional de Alimento um subproduto altamente proteico, composto por aproximadamente: 70% fibra; 20% proteína; 1,2% fontes de vitaminas do complexo B. Estes dados podem variar de acordo com a formulação de cada cerveja e a origem do grão da cevada. (ZDUNCZYK et al., 2006; MUSSATO et al., 2006). A indústria de alimentos possui grande interesse no uso de proteínas vegetais em seus produtos, principalmente em produtos cárneos/embutidos, pois são um dos principais componentes funcionais agregados a eles. De acordo com a legislação é permitido a adição de proteínas não cárnicas de até 4%, como proteína agregada (MAPA, 2000). Atualmente a proteína vegetal mais utilizada nos embutidos é a proteína de soja, por possuir propriedades emulsificantes, estabilizantes, texturizantes e hidratantes. Segundo Pedersen (1995), as proteínas de soja, quando adicionadas a produtos cárneos, resultam em maior estabilidade na emulsão e no cozimento, assegurando retenção do suco natural da carne, maior rendimento, produtos cárneos mais suculentos e melhor textura após o cozimento. As proteínas de soja apresentam teor proteico de 40 a 90%, encontradas na forma de proteína texturizada,

concentrada ou proteína isolada de soja (ANVISA, 2005).

Neste cenário onde as proteínas vegetais são de extrema importância para a indústria alimentícia, cresce a necessidade de alternativas inovadoras para substituí-la. Necessidade qual, oportuniza a utilização de co-produtos derivados do próprio processamento das indústrias de alimentos, desenvolvendo assim subprodutos sustentáveis, capazes de converter resíduos agroindustriais em produtos de valor agregado para indústria, aumentando a eficiência do agronegócio e desencadeando alternativas viáveis para a diminuição dos impactos ambientais.

Reconhecendo a grande importância das proteínas vegetais no setor agroindustrial e o elevado potencial da utilização de hidrolisados de bagaço do malte para isto, a presente pesquisa tem como por objetivo comparar a funcionalidade do hidrolisado do bagaço de malte com a proteína de soja, para possível substituição.

2 I MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Núcleo Biotecnológico da Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC) em Videira, no laboratório de Bromotalogia.

2.1 Amostras

Para a determinação dos ensaios foi utilizado uma amostra de hidrolisado de BSG previamente determinado, nas condições: hidrólise alcalina em banho maria à 60°C por 2 horas e hidrólise enzimática iniciando em 20°C até 50°C com as enzimas Novozym e Neutrose, com ph 7 e a Proteína texturizada de soja. Todas as análises abaixo foram realizadas 10 vezes com a mesma amostra.

2.2 Determinação da Capacidade de Retenção de Água (CRA)

A capacidade de retenção de água foi determinada pelo método delineado por Beuchat (1977). Uma grama de amostra de hidrolisado foi pesada em tubos de centrífuga previamente pesados de 15 mL. Para cada amostra, adiciona-se 10 mL de água destilada e mistura-se utilizando um vórtice na maior velocidade por 2 minutos. Após a mistura ter sido completamente, as amostras permanecem em temperatura ambiente por 30 minutos e depois centrifuga-se a 1500 rpm por 20 minutos. O volume de água retido determina a capacidade de armazenamento da água.

$$\% \, CRA = (Volume\ de\ água\ retida / Volume\ inicial\ de\ água) * 100$$

2.3 Determinação da Capacidade de Retenção de Óleo (CRO)

A capacidade de ligação ao óleo será determinada pelo método Chakraborty (1986). Uma determinada massa de hidrolisado é pesado em tubos de centrífuga 15 mL e completamente misturados em 10 mL de óleo vegetal comestível usando um misturador vortex. As amostras são centrifugas por 30 minutos a 1500 rpm. Imediatamente após a

centrifugação, o sobrenadante é cuidadosamente transferido para uma nova proveta graduada de 10 mL e o volume anotado para cálculos.

$$\% \, CRO = (Volume\ de\ óleo\ retido / Volume\ inicial\ de\ óleo) * 100$$

2.4 Verificação da Capacidade Emulsificantes (AEm)

A atividade emulsificante será determinada segundo o método de YASUMATSU et al. (6) adaptado: soluções de 3,5g de amostra e 50 mL de água destilada foram agitadas por 10 segundos utilizando um mixer manual Frattina (Eletro Power) a 15.000 rpm, e emulsificadas com 50 mL de óleo de soja comercial durante 120 segundos. As emulsões foram centrifugadas a 3.000 rpm por 10 minutos.

$$\% \, AEm = (Volume\ final\ da\ emulsão / Volume\ inicial\ da\ emulsão) * 100$$

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades funcionais e tecnológicas podem ser definidas como o comportamento físico-químico global de desempenho de proteínas em sistemas alimentares durante o processamento, armazenagem e consumo (Hall & Ahmad, 1992). Os resultados obtidos estão descritos na tabela abaixo.

	Hidrolisado BSG			**Proteína Texturizada de Soja**		
	%AEm	**% CRA**	**% CRO**	**%AEm**	**% CRA**	**% CRO**
Análise 1	55,00	12,96	20,00	12,00	30,02	12,00
Análise 2	42,00	12,17	19,00	10,00	27,37	12,00
Análise 3	36,00	11,57	20,00	30,00	27,56	10,00
Análise 4	40,00	11,38	21,00	40,00	27,17	12,00
Análise 5	46,00	15,18	20,00	10,00	29,95	10,00
Análise 6	50,00	11,62	18,00	16,00	28,08	13,00
Análise 7	44,00	15,99	20,00	20,00	26,70	10,00
Análise 8	60,00	18,33	22,00	20,00	28,60	15,00
Análise 9	64,00	12,00	18,00	10,00	31,94	12,00
Análise 10	54,00	30,12	22,00	15,00	35,07	25,00
Média	**49,10**	**15,13**	**20,00**	**18,30**	**29,25**	**13,10**
Desvio Padrão	**9,07**	**5,75**	**1,41**	**9,87**	**2,61**	**4,46**

Tabela 1: Resultados experimentais das amostras de hidrolisado de bagaço de malte e proteína texturizada de soja

3.1 Análise da Capacidade de Retenção de Água (CRA)

Segundo PILOSOF, a absorção de água indica a capacidade de um material absorver a água em sua estrutura de uma forma espontânea, quando em contato com a água através de uma superfície que se mantém úmida por imersão. Por outro lado, a retenção de água indica a capacidade de um material hidratado reter água frente à ação de uma força externa de gravidade, centrifugação ou compressão dos alimentos. A Proteína texturizada de soja apresentou melhor resultado comparado com o hidrolisado do BSG, como pode-se observar na Tabela 1. Essa propriedade é influenciada por vários fatores, principalmente da sua composição, conformação, número de grupos polares expostos, presença de sais, pH, etc (KINSELLA,1984). Segundo PANYAM & KILARA, a hidrólise altera a conformação da proteína e produz peptídeos de cadeia curta, alterando a disponibilidade de sítios polares, influenciando assim na absorção de água dos hidrolisados. Os hidrolisados são altamente influenciados pelo grau de hidrólise, podendo impedir assim de formar redes, além de apresentar maior concentração de grupo hidrofóbicos, portanto, menor capacidade de retenção de água, como nos resultados experimentais obtidos.

3.2 Análise da Capacidade de Retenção de Óleo (CRO)

A capacidade de retenção de óleo é um atributo que não só influencia no sabor do produto, mas também é uma importante característica funcional, requerida principalmente para a indústria de carnes emulsionadas. Esta propriedade funcional varia em função do número de grupos hidrofóbicos expostos da proteína. Ocorre uma afinidade entre as cadeias laterais não polares das proteínas que têm afinidade com as cadeias hidrofóbicas da molécula de gordura e desta forma colaboram para a absorção de gordura (DONADEL; PRUDÊNCIO-FERREIRA,1999). Vários trabalhos compararam a capacidade de retenção de óleo entre proteínas intactas e hidrolisados proteicos, e concluíram que estes apresentavam uma baixa hidrofobicidade, em relação a proteína não hidrolisada, pois quando as proteínas apresentam grandes regiões hidrofóbicas ocorre a facilitação da sua interação com o óleo (CHEFTEL et al., 1985; GBOUGORI et al., 2004). O hidrolisado de bagaço de malte apresentou um percentual médio de 20% de capacidade de retenção de óleo, sendo assim 7% mais eficiente em reter óleo que a proteína texturizada de soja.

3.3 Análise da Capacidade Emulsificante (AEm)

Obteve-se resultados expressivamente bons quanto a capacidade emulsificante do hidrolisado de bagaço de malte, em média 30% mais eficiente que a proteína texturizada de soja. Atualmente a PTS, é o extensor mais utilizado nas indústrias de alimentos devido seu baixo custo, entretanto possui em média 40% de proteína, percentual inferior quando comparado com os concentrados ou isolados de soja, os quais podem chegar até 80%, este fator pode significativamente explicar o motivo de ser menos eficiente que o hidrolisado do BSG. Para a presente pesquisa o desempenho do BSG é de extrema importância, sabendo-se que a capacidade emulsificante das proteínas é essencial para a indústria de

alimentos, principalmente a cárnea. Vários estudos relacionam a capacidade emulsificante dos hidrolisados proteicos com o grau de hidrólise destes, sendo que esta propriedade é inversamente proporcional ao grau de hidrólise (QUAGLIA; ORBAN, 1990; RASCO, 2000; GBOGOURI et al., 2004). As propriedades emulsificantes das proteínas também dependem da solubilidade inicial. Quanto mais dissolvida a proteína estiver no sistema da emulsão, mais efetiva poderá ser a interface entre a fase óleo e a fase contínua durante a emulsificação.

3.4 Comparativo Literário da Composição Centesimal das Amostras

Ao comparar a composição centesimal de ambas as amostras encontradas na literatura, percebe-se que a PTS conta com maior teor proteico em relação ao hidrolisado BSG, uma diferença significativa de 36% a maior, este fato pode ser explicado devido ao elevado percentual de fibras no composto, pois o conteúdo de proteínas é inversamente proporcional ao de ingredientes extensores (GORDON; CACERES et al., 2004). Choi et al. (2013). A aplicação de um hidrolisado com elevado teor de fibras, diferente dos demais extensor convencionais, deve ser estudado com maior profundidade. O uso de fibras em produtos alimentares vem sendo amplamente citado na literatura devido às suas qualidades tecnológicas (aumento da capacidade de retenção de água e de gordura ou estabilidade de emulsão, melhoria da textura e aumento da saciedade) e propriedades fisiológicas (redução do risco de diabetes, regulação de lipídios no sangue, câncer de cólon, constipação). Por isso, a aplicação em produtos cárneos emulsionados se torna interessante, devido sua capacidade de formar géis compactos, apresentar aroma neutro, reter água, ligar gordura, além de outros benefícios para a saúde. Além disto, podem contribuir com a integridade estrutural, o rendimento e a adesividade em produtos reformulados. O teor de carboidratos e lipídeos poderá influenciar dependendo da formulação do produto que será utilizado.

	Hidrolisado BSG	Proteína Texturizada de Soja
Umidade	5,67	5,20
Proteína	48,70	12,50
Cinzas	7,19	3,40
Lipídeos	0,66	5,90
Carboidrato	34,48	73,00
Fibras Alimentares	8,97	27,60

Tabela 2: Composição centesimal

4 I CONCLUSÃO

Considerando as condições utilizadas e os resultados obtidos na presente pesquisa, pode-se concluir que o hidrolisado de bagaço de malte apresentou bons resultados quando avaliado suas propriedades funcionais, comparando-o com a proteína texturizada de soja. Apresentou maior capacidade de retenção de óleo e capacidade emulsificante, com resultados abaixo da proteína texturizada apenas para capacidade de retenção de água, sendo que este fato, é explicado pelo elevado teor de fibras na amostra, o que diminui a eficiência em reter água, conforme demonstrado na tabela 2. Assim, com base na presente pesquisa, presume-se em produtos cárneos/embutidos, aproveitando um subproduto abundante da indústria cervejeira, gerando uma matéria-prima promissora na formulação de produtos industrializados cárneos, aumentando a rentabilidade, ~~e~~ eficiência do setor agroindustrial e desenvolvimento sustentável.

REFERÊNCIAS

ALIYU, Salihu; BALA, Muntari. **Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. African Journal of Biotechnology**, v. 103, n. 3, p. 324-331, 2011.

ANVISA- A**gência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução** - CNNPA nº 12, de 1978. Disponível em: Acesso em 01 de fevereiro de 2020

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - **AOAC. Official methods of analysis. 16th ed.** Horowitz: Washington D.C., 1995.

BENÍTEZ, R.; IBARZ, A.; PAGAN, J. **Hidrolizados de proteína: procesos y aplicaciones, Acta Bioquím Clín Latinoam**, v. 42, n. 2, pp. 227-36; 2008.

BEUC, L.R. (1977) **Functional and Electrophoretic Characteristics of Succinylated Peanut Flour Protein.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, 25, 258-261.

BHASKAR, N.; MODI, V. K.; GOVINDARAJU, K.; RADHA, C.; LALITHA, R. G.; **Utilization of meat industry by products: protein hydrolysate from sheep visceral mass. Bioresource Technology, England, v. 98, n. 2, p.** 388-394, 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; **Métodos analíticos oficiais para análises microbiológicas para controle de produtos de origem animal e água**. Instrução Normativa IN nº 62, de 26 de agosto de 2003. Disponível em: acesso em: 20 de novembro de 2017. BROCHIER, Mariana. A. **Aproveitamento de resíduo úmido de cervejaria na alimentação de cordeiros confinados em fase de terminação.** 2007. 120f. Dissertação Mestrado – Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo

BROCHIER, Mariana. A.; CARVALHO. S. **Aspectos ambientais, produtivos e econômicos do aproveitamento de resíduo úmido de cervejaria na alimentação de cordeiros em sistema de confinamento**. Ciência Agrotécnica. v.33, n.5, p.1392-1399, 2009

CACERES, E,; GARCIA, M. L.;, TORO, J.; SELGAS, M. D. **The effect of fructooligosacharides on the sensory characteristics of cooked sausages.** Meat Science, v. 68, p. 87–96, 2004.

CHEFTEL, J. C.; CUQ, J. L.; LORIENT, D. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food chemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1985. p. 245-369.

CHOI, Y- S.; PARK, K-S.; KIM, H-H.; HWANG, K-E.; SONG, D-H.; CHOI, M-S.; LEE, S-T.; PARK, H-D.; KIM, C-G.; **Quality characteristic of reduced-fat frankfurters with pork fat replaced by sunflower see oils and dietary fiber extracted from makgiolli lees.** Meat Science, v. 93, p. 652-658, 2013.

DONADEL, M. E.; PRUDENCIO-FERREIRA, S. H. **Propriedades funcionais de concentrado protéico de feijão envelhecido. Ciênc. Tecnol. Aliment.,** v.19, n.3, p.380-386, 1999.

GBOGOURI, G. A.; LINDER, M.; FANNI, J.; PARMENTIER, M. **Influence of hydrolysis degree on the functional properties of salmon byproduct hydrolysates**. Journal of Food Science, v. 69, n. 8, pp. 615–622, 2004.

GORDON, A.; BARBUT, S. **Effect of chloride salts on protein extraction and interfacial protein film formation in meat batters**. Journal of Science, Food and Agriculture, v. 58, p. 227–234,1992.

HALL, G. M.; AHMAD, N. H. Functional properties of fish-protein hydrolysates. In: HALL, G.M. (Ed). **Fish processing technology**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1992. p. 249 –274.

KINSELLA, J.E. Milk proteins: physicochemical and functional properties **Critical Review in Food Science and Nutrition**. v.21, p. 197-262, 1984

MUSSATTO, S.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. **Brewers' spentgrain: Generation, characteristics and potential applications. Journalof Cereal Science**. v.43 p.1–14, 2006.

PANYAM, D., KILARA, A. **Enchanting the functionality of food proteins by enzymatic modification.** Trends in Food Science & TechnologyInternational, Cambridge, v.7, n.4, pp.120-125,1996.

PEDERSEN, H. E. **Application of soya protein concentrates in processed meat products. Experience from different countries.** Fleischwirtschaft, v. 75, n. 6, p. 798 – 802, 1995.

PILOSOF, A.M.R. Propriedades de Hidratacion.. In: **"Caracterizacion funcional y estructural de proteinas"**. Ed. Pilosof, A.M.R & Bartholomai G. B. Buenos Aires: Aeudeba, 2000. Cap.1, p.17-28, 2000.

QUAGLIA, G. B.; ORBAN, E. **Influence of enzymatic hydrolysis on structure and emulsifying properties of sardine (Sardina pilchardus) protein hydrolysate**. Journal of Food Science, n. 55, pp. 1571–1573, 1619, 1990.

SICOBE - **Sistema de Controle de Produção de Bebidas. Produção cervejas e refrigerantes.** Acesso em 17 de fevereiro de 2020

SINDICERV – **O setor em números.** Acesso em: 15 de fevereiro de 2020.

YASUMATSU, K., SAWADA, K., MORITAKA, S., MISAKI, M., TODA, J., WADA, T., ISHII, K. (1972) **Agricultural Biology and Chemestry,** 36(5):719-727.

ZDUNCZYK, Z.; FLIS, M.; ZIELIŃSKI, H.; WRÓBLEWSKA, M.; ANTOSZKIEWICZ Z.; JUŚKIEWICZ, J.; **In vitro antioxidant activities of barley, husked oat, naked oat, triticale, and buckwheat and their influence on the growth and biomarkers of antioxidant status in rats.** Journal of Agricultural and Food Chemistry. v.54, p.4168-4175, 2006

CAPÍTULO 14

FILMES DE AMIDO/QUITOSANA ADICIONADOS DE FIBRAS E CRITAIS DE NANOCELULOSE OBTIDOS DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Data de aceite: 01/06/2021

Renata Paula Herrera Brandelero
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Dois Vizinhos – PR
http://lattes.cnpq.br/8224810447671282

Evandro Martim Brandelero
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Dois Vizinhos – PR
http://lattes.cnpq.br/6782539987829841

Guilherme Landim Santos
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Dois Vizinhos – PR
http://lattes.cnpq.br/96189011144860

RESUMO: Filmes de quitosana e amido apresentam alta hidrofilicidade, a adição de fibras deve auxiliar na redução da afinidade destes filmes por água. O objetivo foi obter as isotermas, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) de filmes de amido/quitosana adicionados de fibras naturais e cristais de celulose obtidas da palha residual da colheita de trigo ou sorgo. Os filmes foram adicionados 7% de fibra ou nanocelulose, sendo produzidos pela mistura de 66% de amido e 34% de quitosana. Os valores de monocamada (m_o) para filmes adicionados de fibras variaram de 0,108 a 0,050 g água/g de filme, enquanto filmes sem fibra apresentaram valor de m_o de 0,27 g água/g de filme. A solubilidade também foi menor em filmes com fibras naturais que apresentaram 5,68% de solubilidade em comparação com filmes sem fibra que apresentaram 30,62%. A solubilidade reduziu em duas vezes nos filmes com nanocelulose. A PVA reduziu, significativamente de 2,31 para 0,98x10^{-12} g água/ Pa.m.s com adição de cristais de celulose da palha do trigo e para1,25 x10^{-12} g água/Pa.m.s nos filmes com fibra de sorgo. Os resultados mostraram que a adição de fibras ou nanocelulose resultou em filmes menos hidrofílicos.

PALAVRAS - CHAVE: filmes finos, resíduo agrícola, polímeros naturais.

ABSTRACT: Films the of chitosan and starch present great hydrophilicity, the addition of the fibers can decrease the affinity these films by water vapor. The aim this work was to obtain the isotherms, solubility, and water vapor permeability (WVP) of the starch/chitosan films added of natural fibers and crystals of nanocellulose obtained of the residual straw of the harvest of wheat or sorghum. The films were added 7% of fiber or nanocellulose, being produced by the mixture of 66% of starch and 34% of chitosan. The monolayer values for films added with nanocellulose or fiber varied from 0,108 to 0,050 g water/g films, while films without fiber presented value of monolayer of 0,27 g water/ g films. Films with natural fibers and nanocellulose was less soluble that without addition of the fiber, the solubility decrease of 30,62% to 5,15% in films with sorghum natural fiber. The WVP reduced, significantly, of 2,31 for 0,98 x10^{-12} g water/Pa.m.s. with addition from nanocellulose obtained of the straw of the wheat and to 1,25 x10-12 g water/Pa.m.s in the films with natural

fiber of sorghum. The result show that he addition of the natural fibers or nanocellulose result in films less hydrophilic.
KEYWORDS: fines films, agricultural residue, natural polymers.

1 I INTRODUÇÃO

Resíduos de filmes plásticos não biodegradáveis tem contribuído para aumentar a contaminação ambiental pelo acúmulo de deste em aterros e nos ambientes aquáticos como rios e mares. Filmes biodegradáveis podem ser metabolizados pelos microrganismos do ambiente em CO_2 e água, reduzindo a contaminação ambiental. Os polímeros naturais como o amido perfazem um ciclo ecologicamente correto e sustentável, pois o CO_2 liberado no processo de biodegradação é utilizado pelas plantas para produzir o próprio polímero, a presença de alta quantidade de amido (pelo menos 50%) na formulação dos filmes pode resultar em materiais ecológicos e sustentáveis. (MA et al. 2017)

O amido é um polímero biodegradável, abundante e relativamente de baixo custo, sendo que por técnicas de extrusão e casting resulta em filmes muito semelhantes aos filmes plásticos. Os filmes de amido apresentam solubilidade elevada 30% em 24 horas de contato com a água e apresenta alta higroscopicidade a partir de 75% de umidade relativa no ambiente, absorvendo água através de interações do tipo ligações de hidrogênio que ocorre entre água e hidroxila do amido. A água adsorvida pode atuar como um plastificante, ocasionando prejuízos nas propriedades mecânicas dos filmes e nas propriedades de barreira ao vapor de água, limitando a aplicabilidade de filmes de amido (BRANDELERO, 2016; SUEIRO et al., 2016).

A quitosana é o segundo polímero mais abundante, ficando atrás apenas da celulose. Este polímero é obtido da quitina que está presente no exoesqueleto de insetos e de crustáceos, sendo industrialmente um resíduo da pesca. A quitosana é extraída através da desacetilação dos grupos acetaminas da quitina, resultando na formação de grupos aminos que em meio ácido são protonados. A presença de carga positiva nestes grupos gera uma repulsão entre as cadeias poliméricas, facilitando à incorporação da água em meio ácido e a associação desta com os grupos hidroxilas da quitosana. A maior solubilidade da quitosana em comparação com a quitina possibilitou a aplicação deste polímero na área farmacêutica, na agricultura, na indústria de alimentos e na confecção de biomateriais. (LARANJEIRA e FÁVERE, 2009).

A quitosana em água comporta-se como um hidrogel, absorvendo água sem solubilizar-se, assim filmes de quitosana/amido são menos solúveis e menos hidrofílicos, devido a associação entre os grupos hidroxilas dos dois polímeros, porém o efeito é dependente da quantidade. Filmes de amido e quitosana são amplamente estudados na área de alimentos, devido ao efeito da quitosana na proliferação de microrganismo patogênicos, além de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de amido, reduzir a

pegajosidade em condições de alta humidade, conferindo resistência térmica, opacidade e melhorando a processabilidade em processos de extrusão. No entanto, estes filmes são ainda muitos hidrofílicos o que limita as aplicações em muitas áreas, como em alimentos, limitada pela absorção de água em condições de alta umidade (REN et al. 2017, DANG e YOKSAN, 2016).

A solubilidade de filmes poliméricos pode ser reduzida pela incorporação de fibras lignocelulósicas em materiais poliméricos, uma vez que as fibras são materiais hidrofílicos, praticamente insolúvel em água. As fibras podem melhorar as propriedades mecânicas dos filmes atuando como um reforço nas propriedades mecânicas. O emprego das fibras lignocelulósicas em materiais tem sido objeto de muitos estudos uma vez que estes materiais são abundantes e podem ser obtidos por diferentes resíduos industriais. As fibras vegetais são compostas de celulose, hemicelulose e lignina, além disso podemos encontrar substâncias como resinas, saponinas, polifenóis entre outras (MARÍA et al. 2011).

Um dos problemas de utilizar as fibras naturais é a fraca interação com a matriz polimérica. Processos químicos e físicos podem ser utilizados para separar a celulose dos demais componentes das fibras. Assim podemos separar a celulose por via química adicionando as fibras naturais em soluções alcalinas, este processo é conhecido na indústria como mercerização. Neste processo a celulose é separada da lignina e da hemicelulose, além do hidróxido de sódio promover a ionização dos grupos OH para alcóxidos, a presença destes grupos químicos aumenta o contato da fibra na matriz dos filmes e a associação com a matriz polimérica (BELTRAMI el al. 2014).

A hidrólise ácida das fibras ocorre com a adição de ácido sulfúrico às fibras, grupos sulfatos são carregados negativamente e introduzidos nas mesmas, aumentando a repulsão entre as cadeias poliméricas. O ácido promove a desestruturação das regiões amorfas das fibras. As regiões cristalinas não são afetadas pelo ácido e aumentam ao longo das mesmas. A fibra resultante tem alta cristalinidade, e apresentam de 2-20 nm de diâmetro com comprimentos de 500-600 nm, chegando até a 1um, sendo chamados de nanofibras, nanowhiskers, nanoroods ou cristais de celulose. A adição de cristais de celulose em filmes pode melhorar as propriedades mecânicas e a barreira á permeabilidade ao vapor de água, no entanto, existe uma grande atração superficial entre os cristais, ocasionando a formação de agregados, neste caso não resultando nos efeitos esperados quando adicionados aos materiais (MARÍA et al, 2011).

A solubilidade dos filmes é uma propriedade importante uma vez que estes são hidrofílicos, a redução da água de sorção dos filmes em diferentes condições de umidade pela adição de fibras pode indicar uma maior associação entre as fibras e os polímeros, pois indicam que grupos hidroxilas do amido estão associados por ligações de hidrogênios aos grupos químicos da celulose. Entretanto a solubilidade dos filmes também pode ser influenciada pela presença das fibras, pois a solubilidade aumenta quando a água entra em contanto com as cadeias poliméricas, assim quanto mais afastadas as cadeias o contanto

com a água melhora, sendo os filmes mais solúveis.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a hidrofilicidade de filmes de amido/quitosana quando adicionados de fibras naturais obtidas da palha de trigo e sorgo e fibras após hidrólise ácida (cristais de nanocelulose) das fibras, estabelecendo as isotermas de sorção e a solubilidade.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O amido utilizado foi amido de mandioca (Pinduca, Paraná) contendo 21% de amilose. A quitosana de peso molar médio, 75-85% de desacetilização foi obtida da Sigma-Aldrich (USA). O glicerol com 98% de pureza obtido da empresa Alphatec (Brasil). O hidróxido de sódio com 98% de pureza foi obtido da marca Synth (Brasil). O ácido sulfúrico 98% de pureza marca Synth (Brasil). As fibras naturais foram obtidas da palha residual produzida durante a colheita de grãos de trigo ou sorgo.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparo das fibras naturais e obtenção dos cristais de celulose

As fibras naturais foram secas em estufa a 40ºC por 24 horas, após foram moídas em moinho elétrico, tipo *willey* utilizando a peneira de 250 mesh. O material triturado foi submetido ao processo de mercerização, utilizando uma solução de NaOH 40% na proporção de 50 g de fibra para 500 mL de solução, sendo a solução aquecida à 50ºC por 30 minutos. Após aquecimento a solução foi filtrada, o filtrado foi lavado com água até que o pH das fibras abaixasse para 7,0. Após as fibras foram lavadas novamente e encaminhadas para secagem em estufa a 65º C por 2 dias. Os cristais de nanocelulose foram obtidos pesando 10g de fibra mercerizada e submetendo-a a hidrólise ácida, utilizando 90 mL ácido sulfúrico e aquecendo a solução à 50º C por 30 minutos. Após a solução foi esfriada e decantada, retirou o excesso de sobrenadante por filtragem, utilizando papel de filtro para soluções coloidais. Acrescentou solução de hipoclorito 2% por 5 minutos até à fervura. O processo de adição de água, decantação foi repetido por várias vezes até que o pH da solução de fibra foi igual a 3,0. A solução foi encaminha à estufa à 65º C por 2 dias para secagem das fibras. Na Figura 1 está apresentada a aparência geral das fibras naturais, e dos cristais de celulose obtidos após a hidrólise das fibras.

2.2.2 Obtenção dos filmes de amido/quitosana adicionados de fibras

Os filmes de amido/quitosana foram elaborados na proporção de 66% de amido para 34% de quitosana, sendo os filmes adicionados de 7% sobre a massa total de polímero de fibras naturais (FLC) ou cristais de nanocelulose (FNC), o glicerol foi adicionado nos filmes

na proporção de 20% sobre a massa dos polímeros. A solução de amido foi gelatinizada sob agitação à 75º C por 10 minutos. Após a gelatinização do amido a solução de quitosana foi adicionada para obter uma mistura homogênea. As fibras foram adicionadas neste momento. Os filmes sem adição de fibras serviram de controle (FSF), sendo comparados aos filmes com fibras naturais de sorgo (FLCS) ou trigo (FLCT), e aos filmes adicionados de nanocelulose de sorgo (FNCS) ou trigo (FNCT). A solução filmogênica foi depositada sobre placas de periglass de 25x54 cm que foram secas em estufa a 50ºC por cerca de 24 horas.

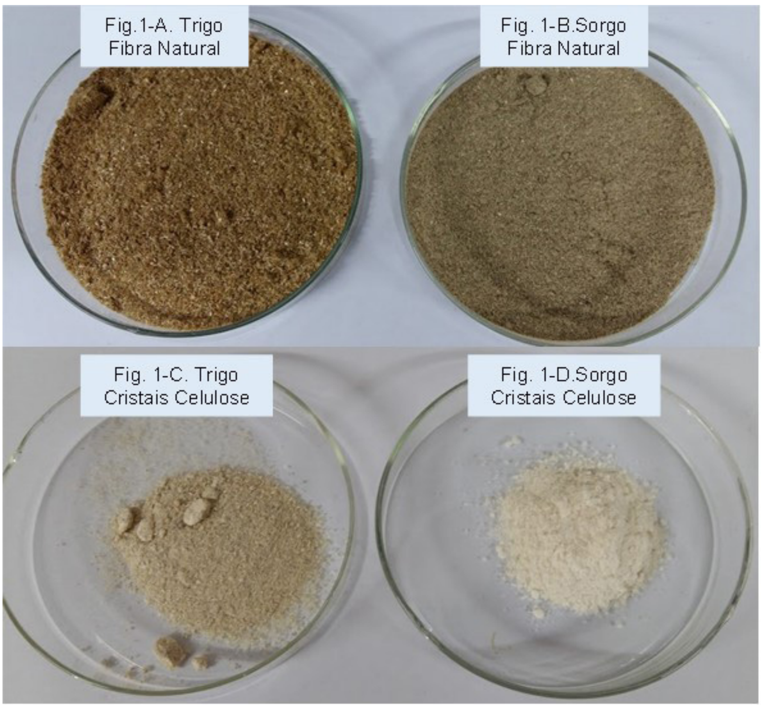


Figura 1. Aspecto geral das fibras naturais (Fig. 1-A trigo e Fig. 1-B, sorgo) e dos cristais de nanocelulose (Fig. 1-C trigo e Fig. 1-D- sorgo) obtidas da palha residual da colheita do trigo ou sorgo.

2.2.3 Determinação das Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção dos filmes foram determinadas em diferentes umidades relativas (11,8%, 32,8%, 43,2%, 52,9%, 64,5 e 90%) a 25ºC. Corpos de provas (20 mm x 20 mm) foram condicionados por 30 dias em cloreto de cálcio. Posteriormente foram colocados em recipientes fechados contendo soluções salinas saturadas para obter a URE desejada. Os filmes foram pesados em intervalos regulares até obter três pesagens consecutivas iguais (condição de equilíbrio). A umidade absoluta (em base seca) foi determinada pelo método em estufa (105ºC, 4 horas). Todos os testes foram conduzidos em triplicata. As

isotermas foram modeladas a partir dos valores de umidades obtidos em 11,8% de UR utilizando o modelo de GAB (Guggenhein-Anderson-de Boer) conforme equação A. O programa Statistica 6.0 foi utilizado para realizar a modelagem. Os parâmetros convergiram pelo método de Quasi-Newton.

$$X_w = \frac{C.k.m_o.a_w}{\left[(1-k.a_w)(1-k.a_w+C.k.a_w)\right]} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

onde: **C** (calor de sorção da monocamada), **k** (calor de sorção da multicamada) e $\mathbf{m_o}$ (monocamada dada em g água/g sólidos) são os parâmetros do modelo, $\mathbf{X_w}$ é a umidade em base seca (g água/g sólidos) e $\mathbf{a_w}$ é a UR/100.

2.2.4 Determinação da solubilidade dos filmes

A solubilidade dos filmes foi determinada em triplicata, para cada tratamento foram obtidos corpos de provas de 20 mm x 20 mm. Os corpos de provas foram secos em estufa a 105º C por 6 horas. Após cada corpo de prova foi pesado em balança analítica para determinar a massa seca inicial (P_1). Os corpos de provas foram colocados em erlenmeyer contendo 50 mL de água destilada (pH 7,2). O erlenmeyer foram colocados em BOD a 25º C sem agitação por 24 horas. Após as soluções de cada erlenmeyer foram filtradas em papel de filtro. A massa não solúvel foi seca em estufa da 105º C por 6 horas. As amostras foram pesadas em balança analítica para determinar a massa não solubilizada (P_2). A solubilidade foi determinada em gramas solúvel por 100 g do filme pela equação B.

$$\%S = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 10 \qquad \text{(Eq. 2)}$$

2.2.5 Determinação da Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Na determinação da permeabilidade dos filmes foi utilizado o método gravimétrico adaptado da normativa E 96-95 da ASTM (ASTM, 1995). A PVA foi determinada mantendo o gradiente de umidade relativa (UR) próxima a 30% porém, optou-se por variar os valores absolutos das UR. Os intervalos de UR utilizados foram iguais a (2% - 32,8%), (32,8% - 64,5%) e (64,5 - 90%). Os corpos de prova foram condicionados a 64,5% UR a 25ºC por 48 horas e colocados em cápsulas parcialmente preenchidas com $CaCl_2$ (2% UR), soluções saturadas de cloreto de magnésio (32,8%) e nitrato de sódio ($NaNO_2$) (64,5%). Os corpos de prova foram fixados na abertura circular da cápsula e seladas com graxa de silicone. As cápsulas foram acondicionadas em dessecador nas condições de UR de 32,8%, 64,5% e 90% a 25ºC. A pesagem das cápsulas foi realizada em intervalos de 12 horas por 5 dias consecutivos. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada em $g.m^{-1}.dia^{-1}.Pa^{-1}$ utilizando a equação 6.2. A determinação da permeabilidade foi realizada em duplicata.

$$PVA = \frac{TPVA \cdot \delta}{A \cdot P_S \cdot \left(\frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad (6.2)$$

Onde: TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor de água (g água/dia), δ é a espessura média dos filmes (m), A é a área de permeação da cápsula (28,26 x 10^{-4} m^2), Ps é a pressão de saturação do vapor de água a 25ºC (163.678,8 Pa) e a UR é a umidade relativa no interior do dessecador (sub-índice 1) e no interior da cápsula (sub-índice 2).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Isotermas de sorção

As isotermas dos filmes foram elaborados e estão apresentadas na Figura 2. Observa-se que as isotermas foram muito similares às obtidas para materiais com alto teor de carboidratos, apresentando curvatura sigmoide e aumento da água de sorção a partir de 75% de umidade relativa. Resultados similares foram obtidos por outros autores (LECETA et al. 2014, MULLER et al. 2009). Os filmes adicionados de fibra lignocelulósica (FLC) ou nanocelulose (FNC) apresentaram menor água de sorção em todas as condições de umidade, com exceção dos filmes com fibras naturais de sorgo (FLCS) que absorveu mais água quando a umidade foi maior ou igual a 80%.

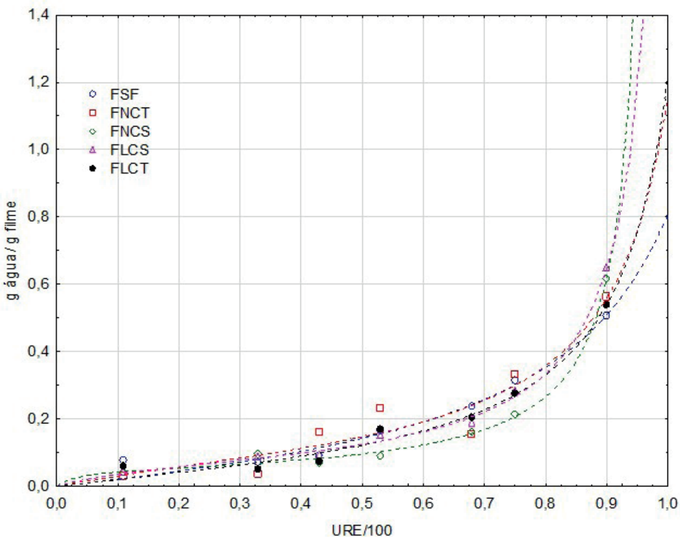


Figura 2. Isotermas dos filmes de amido/quitosana sem adição de fibras (FSF), com adição de fibras naturais lignocelulósicas (FLCS de fonte sorgo e FLCT de fonte trigo) e adição de cristais de celulose (FNCS de fonte de sorgo e FNCT de fonte de trigo).

Os parâmetros do modelo de GAB foram determinados e estão apresentados na Tabela 1. Observa-se que a adição de fibras reduziu a água de sorção na monocamada dos filmes quando comparamos os valores de m_o (monocamada) de filmes sem fibras (FSF) (Tabela 1). Outros autores encontraram resultados semelhantes (LENHANI et al. 2021, MULLER et al. 2009).

A redução dos valores de monocamada indica que a presença das fibras FLC e FNC criam regiões de menor afinidade pela água na matriz dos filmes, devido as associações entre grupos hidroxilas dos polímeros com os presentes na fibra contribuindo para reduzir a disponibilidade dos sítios de ligação da água. Muller verificou que em filmes de amido os valores de monocamada diminuíram pela adição de fibras, sendo que a maior redução foi de 0,094 para 0,058 g água/g filme quando os filmes foram adicionados de 50% de fibras lignocelulósicas

Filme	M_o (monocamada) (g água/ g de filme)	C (calor de sorção)	k (constante de sorção nas multicamadas)	Coeficiente de Regressão (R)
FSF	0,270	1,06	0,76	0,92
FLCS	0,078	5,07	0,98	0,98
FLCT	0,117	1,74	0,90	0,90
FNCS	0,050	25,28	1,01	0,98
FNCT	0,108	3,45	0,9	0,90

Tabela 1. Parâmetros do Modelo de GAB determinados para filmes de amido e quitosana sem adição de fibras (FSF), para filmes adicionados de fibras naturais (FLCS de fonte de sorgo ou FLCT de fonte de trigo) e para filmes adicionados de nanocelulose (FNCS de fonte de sorgo e FNCT de fonte de trigo)

Os filmes que receberam os cristais de celulose (FNC) apresentaram valores de m_o menores que os filmes que receberam fibras naturais lignocelulósicas (FLC), sendo que o valor de m_o reduziu de 0,270 para 0,050 quando filmes de amido/quitosana foram adicionados de cristais de celulose obtidos da palha de sorgo.

A presença de celulose cristalina reduzido a absorção da água na matriz do filme sendo mais eficiente que a fibra natural, provavelmente, devido sua maior cristalinidade, conforme Batenburg e Kroon (1997) a hidrolise alcalina pode resultar na formação de celulose do tipo II que além de ser mais cristalina apresenta ligações de hidrogênio intracadeia, resultando em menor hidrofilicidade que a celulose tipo I, com ligações de hidrogênio projetadas para o espaço além das cadeias poliméricas, a cristalinidade deste materiais também podem contribuir para reduzir a ligação da água, segundo Nascimento et al., (2016) as fibras ficam mais cristalinas após tratamento com bases e ácidos, isso se deve a remoção da lignina e da hemicelulose que são responsáveis pela estrutura amorfa da fibra.

3.2 Solubilidade e PVA dos filmes

Os valores de solubilidade foram determinados para os filmes sem fibras e para filmes adicionados de fibras naturais (Tabela 2). Observa-se que a solubilidade reduziu pronunciadamente nos filmes com fibras, principalmente nos filmes com fibras naturais. Comportamento similar foi determinado por Khan et al. (2012) para filmes de quitosana adicionados de fibras, conforme os autores as fibras são materiais mais cristalinos e menos hidrofílicos que a quitosana, desta forma as fibras atuariam como uma barreira a passagem de água.

Filme	PVA (x 10^{-12}) (g/smPa)	Solubilidade (g de sólidos solúveis/100 g de filme)	Densidade (x10^3 kg/m^3)	Espessura (mm)
FSF	$2,31^a$	$30,62^a$	$2,06^a$	$0,077^c$
FLCT	$2,96^a$	$5,78^c$	$0,69^b$	$0,160^b$
FLCS	$1,25^b$	$5,15^c$	$1,85^a$	$0,067^c$
FNCT	$0,98^b$	$18,83^b$	$0,52^b$	$0,303^{ab}$
FNCS	$2,35^a$	$16,04^b$	$0,63^b$	$0,210^b$

Tabela 2. Valores de solubilidade em água dos filmes de amido/quitosana sem adição de fibras (FSF), para filmes adicionados de fibras naturais (FLCT e FLCS) e filmes adicionados de cristais de celulose (FNCS e FNCT).

No presente trabalho filmes com fibras naturais apresentaram menor solubilidade que os filmes com nanocelulose, o que pode estar relacionado à presença de lignina nas fibras naturais que devido a hidrofobicidade causa repulsão nas moléculas de água, diminuindo a solubilidade**.** Os nanocelulose também diminuíram o valor de solubilidade uma vez que a celulose não é solúvel em água, formando regiões com menor afinidade pela água**.**

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) diferenciou estatisticamente para filmes adicionados de cristais de celulose obtidos da palha de trigo e fibras naturais de sorgo. A PVA é influenciada por processos difusivos e pelo coeficiente de solubilidade do vapor de água, o fato é que filmes menos espessos podem apresentam menor vapor de água solubilizado na matriz dos filmes e menor PVA, assim a PVA dos filmes FLCS pode ser um resultado desta propriedade. Já os filmes FNCT diferiram dos demais pela espessura e densidade, sendo que resultaram em filmes com a menor densidade e com a maior espessura, assim o equilíbrio dos processos difusivos e da solubilidade resultou no menor valor para a PVA. Outros autores observaram que a PVA diminuiu com a adição de fibras uma vez que há a diminuição da densidade dos filmes (MULLER et al., 2009).

4 I CONCLUSÃO

A adição de fibras ou nanocelulose reduziu a hidrofilicidade dos filmes de amido/quitosana, uma vez que houve redução na água de sorção, na solubilidade e na permeabilidade ao vapor de água. As fibras naturais exerceram maior efeito sobre a solubilidade dos filmes do que nanocelulose, possivelmente, devido a presença de lignina que pode ter exercido efeito de barreira a água. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi influenciada pela densidade dos filmes uma vez que as fibras alteraram estes parâmetros, filmes menos densos foram menos permeáveis. Os filmes adicionados de nanocelulose de trigo foram os menos permeáveis e os menos densos, já filmes adicionados de nanocelulose da palha de sorgo resultaram em menor valor de monocamada. A adição de fibra ou nanocelulose reduziu a hidrofilicidade de filmes elaborados com polímeros de amido e quitosana, sendo o efeito dependente da origem da fibra.

REFERÊNCIAS

BATENBURG-KROON, L. M. J.; KROON, J. **The crystal and molecular structures of cellulose I and cellulose II**. Glycoconjucate Journal, 14, 677-690, 1997.

BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. **Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável**. Polímeros. 24, 3, p.388-394, 2014.

BRANDELERO, R. P. H., YAMASHITA; F., ZANELA J. E. M. BRANDELERO; CAETANO J. C. **Mixture design applied to evaluating the effects of polyvinyl alcohol (PVOH) and alginate on the properties of starch-based films.***Starch,* 2015, 67, 191.

DANG, K. M.; YOKSAN, R. **Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan.** Carbohydrate Polymers, Barking, v. 115, p. 575–81, Jan. 2014.

KHAN, A.; KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; TIEN, C. LE; RIEDI, B.; BOUCHARD, J.; CHAUVE, G.; TAN, V.; KAMAL, M. R./ LACROIX, M. **Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films**. Carbohydrate Polymers, 90, 1601-1608p. 2012.

LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T DE. **Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico**. Química Nova, 32, 3, 672-678p., 2009.

LECETA; P. ARANA; P. GUERRERO, K. DE LA CABA. **Structure–moisture sorption relation in chitosan thin film.** *Materials Letters*, 2014, 128, 125

LENHANI, G.C., DOS SANTOS, D.F., KOESTER, D.L.et al.**Application of Corn Fibers from Harvest Residues in Biocomposite Films**. Jour. Polym Environ. 2021. https://doi.org/10.1007/s10924-021-02078-6

MA, X.; CHENG, Y.; QIN, X.; G. T.; DENG, J.; LIU, X**. Hydrophilicity modification nanocellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films**. Food Science and Technology, 86, 318-326, 2017.

MULLER, CARMEM M. O; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. **Effect of cellulose fibers addition on mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films**. Food Hydrocolloids, 23, 1328-1333p. 2009.

NASCIMENTO, P. MARIM, R.; CARVALHO, G., MALI, S. **Nanocellulose Produced from Rice Hulls and its Effect on the Properties of Biodegradable Starch Films**.Mat. Res. 2016, vol.19, n.1, pp.167-174.

REN, L. YAN, X.; ZHOU, J.; TONG, J.; SU, X. **Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films**. International Journal of Biological Macromolecules.105, 1636-1643, 2017.

SUEIRO, A. C.; Faria-Tischer, P. C. S.; Lonni, A. A. S. G.; Mali, S. **Filmes biodegradáveis de amido de mandioca, pululana e celulose bacteriana**. Química Nova, 39, 9, 1050-1064, 2016.

CAPÍTULO 15

FOTOCATALISADORES À BASE DE d-FeOOH E NiO: ESTUDO EXPERIMENTAL E ASPECTOS TEÓRICOS

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 05/03/2021

Mariana de Rezende Bonesio
Universidade Federal de Lavras - Departamento de Química, Instituto de Ciências Naturais
Lavras – Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/5757694160323053

Francisco Guilherme Esteves Nogueira
Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Engenharia Química
São Carlos – São Paulo
http://lattes.cnpq.br/8117497993539795

Daiana Teixeira Mancini
Universidade Federal de Lavras - Departamento de Química, Instituto de Ciências Naturais
Lavras – Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/8092662705129737

Teodorico de Castro Ramalho
Universidade Federal de Lavras - Departamento de Química, Instituto de Ciências Naturais
Lavras – Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/2778224426297839

RESUMO: Um novo tipo de fotocatalisador formado por d-FeOOH, um óxi-hidróxido de ferro magnético ainda pouco estudado, mas com propriedades promissoras, e NiO, semicondutor já bastante conhecido, foi obtido variando as proporções deste último para sua aplicação na descoloração de um corante. As caracterizações revelaram a presença dos dois semicondutores distribuídos de forma homogênea na superfície dos materiais com mudanças de band gap, o que mostrou elevar a eficiência dos mesmos na presença de luz visível. Cálculos teóricos auxiliaram na elucidação do mecanismo fotocatalítico.
PALAVRAS - CHAVE: fotocatálise, ferroxita, luz visível.

PHOTOCATALYSTS BASED ON d-FeOOH AND NiO: EXPERIMENTAL STUDY AND THEORETICAL ASPECTS

ABSTRACT: A new type of photocatalyst made up of d-FeOOH, a magnetic iron oxide hydroxide still little studied, but with promising properties, and NiO, a well-known semiconductor, was obtained by varying the proportions of the latter for its application in the discoloration of a dye. The characterizations revealed the presence of the two semiconductors distributed homogeneously on the surface of the materials with changes in the band gap, which showed to increase their efficiency in the presence of visible light. Theoretical calculations assisted in the elucidation of photocatalytic mechanism.
KEYWORDS: photocatalysis, ferroxite, visible light.

O desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes e versáteis é de grande interesse do ponto de vista ambiental. Somado a isto, metodologias mais verdes e aplicações que exijam menor custo contribuem

no desenvolvimento de novos e melhores materiais. Neste trabalho foram obtidos três fotocatalisadores magnéticos, diferentes entre si pela porcentagem de NiO em relação à de d-FeOOH que foram sintetizados previamente por co-precipitação, chamados de 5, 10 e 20%. Os difratogramas de DRX obtidos apresentaram os picos de NiO e d-FeOOH nos três materiais, indicando a presença de ambos nos fotocatalisadores. As imagens de MEV sugeriram mudanças morfológicas nos materiais quando comparados aos puros e a análise por mapeamento por EDX destas análises mostraram a presença dos elementos Fe, O e Ni, distribuídos uniformemente, sendo os dois primeiros os mais abundantes. Os resultados de DRS apontam mudanças nos band gap dos três materiais em relação aos puros, embora a absorção na faixa do visível tenha se mantido. Este efeito foi observado na aplicação para a degradação do corante alaranjado de metila, uma vez que o material 20%, com maior band gap, removeu cerca de 70% de corante na presença da luz visível, quando 5 e 10% tiveram comportamentos semelhantes, incluindo seus valores de band gap, ao da d-FeOOH, cerca de 58%. A descoloração do corante por NiO foi observada, porém deve-se, majoritariamente, à adsorção do corante, uma vez que ela ocorreu tanto na ausência quanto na presença de luz visível. Embora o band gap do NiO seja elevado, a sua presença nos materiais contribuiu para a diminuição nas taxas de recombinação elétron/vacância, o que elevou a eficiência, principalmente no 20%. Na tentativa de elucidar o mecanismo fotocatalítico, cálculos teóricos de banda de valência, BV, banda de condução, BC, e band gap foram realizados no software Gaussian09. Assim, pode-se supor que os elétrons excitados na BV para a BC da d-FeOOH são transferidos para as BC e BV do NiO antes de retornarem, o que aumenta o tempo de retenção e permite que as reações para a geração de radicais ·OH ocorram. Essas reações são essenciais para a degradação do corante e a junção destes dois sólidos, provavelmente pela formação de uma heteroestrutura, foi crucial nesse ponto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências CAPES, CNPq e FAPEMIG.

CAPÍTULO 16

RHODAMINE B PHOTODEGRADATION OVER Ag_3PO_4/SBA-15 UNDER VISIBLE RADIATION BASED ON WLEDS LIGHT

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 05/04/2021

Luis Fernando Guimarães Noleto
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0002-8146-4194

Francisco Henrique Pereira Lopes
Universidade Estadual do Piauí
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0002-4377-5311

Vitória Eduardo Mendes Vieira
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/8135130294732675

Marta Silva de Oliveira
Universidade Estadual do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/3620702840768506

Maria Karina da Silva
Universidade Estadual do Piauí
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/8328599565030069

Camila da Silva Ibiapina
Universidade Estadual do Piauí
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/8790763768264825

Caroline Maria Vasconcelos Paz Ramos
Universidade Estadual do Piauí
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/5404658944785438

João Ferreira da Cruz Filho
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0001-8366-5742

Lara Kelly Ribeiro da Silva
Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – São Paulo
https://orcid.org/0000-0002-3206-7774

Aline Estefany Brandão Lima
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/3623556847179776

Maria Joseíta dos Santos Costa
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0002-6125-1124

Geraldo Eduardo da Luz Júnior
Universidade Estadual do Piauí
Teresina – Piauí
http://orcid.org/0000-0003-4950-6742

ABSTRACT: Rhodamine B (RhB) is a dye belonging to the class of xanthene, very soluble in water and with great chemical stability, causing adverse effects to the natural resources whenever discarded without previous treatment. This work was developed to evaluate for the first time the photodegradation of RhB dye in an aqueous solution containing pure silver phosphate (Ag_3PO_4) and supported in SBA-15 mesoporous silica as catalysts, irradiated by white light-emitting diodes (WLEDs). The results of the structural investigation realized by Raman

and infrared spectroscopy revealed that both the pure crystals of Ag_3PO_4 and the solids impregnated Ag_3PO_4/SBA-15 (%), presented active modes characteristic of the crystalline phase, as well as high degrees of purity and organization at short range. In addition, it was possible to observe for the composites of Ag_3PO_4/SBA-15, some active modes in the infrared referring to the amorphous phase of the SBA-15 molecular sieve. The samples of pure Ag_3PO_4 and Ag_3PO_4/SBA-15 (5, 10, and 20%) showed indirect bandgap energies of 2.40, 2.33, 2.34, and 2.39 eV, respectively, indicating that these samples are capable of using visible electromagnetic radiation in photocatalysis processes. The photocatalytic tests showed that RhB was photodegraded in 97.35% using pure Ag_3PO_4 and 83.81, 89.79. and 96.98% using Ag_3PO_4/SBA-15 in proportions 5, 10, and 20% under irradiation the WLEDs light for 80 minutes, as well as a good catalytic activity during the three reuse cycles.
KEYWORDS: Photocatalysis, Silver phosphate, Ag_3PO_4/SBA-15, Rhodamine B dye, WLEDs.

FOTODEGRADAÇÃO DE RODAMINA B SOBRE Ag_3PO_4/SBA-15 SOB RADIAÇÃO VISÍVEL BASEADA EM LUZ DE WLEDS

RESUMO: A rodamina B (RhB) é um corante pertencente à classe dos Xantenos, bastante solúvel em água e com grande estabilidade química, causando efeitos adversos aos recursos naturais sempre que descartado sem tratamento prévio. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar pela primeira vez a fotodegradação do corante RB em solução aquosa, contendo fosfato de prata (Ag_3PO_4) puro e suportado em sílica mesoporosa SBA-15 como catalisadores, irradiados por diodos emissores de luz branca (WLEDs). Os resultados da investigação estrutural realizada por espectroscopia Raman e de infravermelho revelaram que tanto os cristais puros de Ag_3PO_4 quanto os sólidos impregnados Ag_3PO_4/SBA-15 (%), apresentaram modos ativos característicos da fase cristalina, bem como alto grau de pureza e de organização a curto alcance. Além disso, foi possível observar para os compósitos de Ag_3PO_4/SBA-15, alguns modos ativos no infravermelho referentes a fase amorfa da peneira molecular SBA-15. As amostras de Ag_3PO_4 puro e Ag_3PO_4/SBA-15 (5, 10 e 20%) apresentaram energias de banda proibida indiretas de 2,40, 2,33, 2,34 e 2,39 eV, respectivamente, indicando que essas amostras são capazes de utilizar radiação eletromagnética visível em processos de fotocatálise. Por fim, os testes fotocatalíticos mostraram que o RB foi fotodegradada em 97,35% usando Ag_3PO_4 puro e 83,81, 89,79 e 96,98% utilizando Ag_3PO_4/SBA-15 nas proporções 5, 10 e 20% sob irradiação a luz de WLEDs por 80 minutos, bem como boa atividade catalítica durante os três ciclos de reutilização.
PALAVRAS - CHAVE: Fotocatálise, Fosfato de Prata, Ag_3PO_4/SBA-15, Corante rodamina B, WLEDs.

1 | INTRODUCTION

The growth of demographic and industrial indexes has been causing negative contributions to human health due to the increase of air, soil, and water pollution, being one of the current environmental concerns (MELO 2009; JUMA et al. 2014; INYINBOR et al. 2018). Among the various types of pollutants targeted to nature, stand out the dyes and

pharmaceuticals, toxic and stable compounds, which even in small concentrations are quite harmful to living beings, can cause endocrine changes and cancer (CERVANTES et al. 2009; RODRIGUES-SILVA et al. 2014; SHARMA et al. 2017).

Dyes are a group of organic substances synthesized by the man or obtained through of natural routes that have proven to cause significant adverse environmental effects, enabling the weakening or even destruction of aquatic biomes (ALCÂNTARA and DALTIN 1996; GÜRSES et al. 2016). The contamination of these resources by the incorrect discard of the effluent can generate imbalance to the ecosystem, because its action causes a deficiency in oxygenation capacity and the process of photosynthesis, by impediment the penetration of light (BHATNAGAR and JAIN 2005; DALPONTE et al. 2016; SHARMA and BHATTACHARYA 2017).

Thus, these polluting industrial wastes are classified according to their chemical structures. The most frequently used, for example, are synthetic azo dyes that have high toxicity, as they can give rise to amines that are as or more toxic than the compounds that gave rise to them, when discarded in nature without previous treatments (ALCÂNTARA and DALTIN 1996; GUARATINI et al. 2000; AJMAL et al. 2014).

Among this class of pollutants, stands out the Rhodamine B (RhB), which belongs to the family of xanthene and is highly soluble in water. In addition, RhB is directed to the dyeing of cotton and paper and also used in laboratories (dyeing of biological cells) and in industry for traces of water bodies (BENKHAYA et al. 2017; CHEN 2007; HEITZ 1982; JAIN et al. 2007; RICHARDSON et al. 2004).

The treatment of these effluents by traditional methods, microbiological and incineration does not meet the efficiency required by the legislation, pointing to the need for remediation of this problem, through processes capable of mineralizing these pollutants (MORAIS et al. 2006; AQUINO et al. 2013; TERAN 2014; AHMAD et al. 2015; RAJASULOCHANA and PREETHY 2016). For this, Advanced Oxidation Processes (AOPs) are under development; which are physical-chemical processes that when applied to the treatment of wastewater are capable of producing changes in the chemical structures of contaminants; and thus, AOPs are regarded as a promising solution to this environmental problem (POYATOS et al. 2010; BETHI et al. 2016).

Such processes are based on the production of radicals, in which the hydroxyl species gains relevance for being with high reactivity and small selectivity, which attack most of the organic and inorganic molecules producing species like CO2, H2O, and inorganic salts after a series of intermediate reactions (MIKLOS et al. 2018; ARAÚJO et al. 2016; CUERDA-CORREA et al. 2020; GUO et al. 2020). AOPs are classified into homogeneous or heterogeneous processes. Heterogeneous photocatalysis (HP) differ of homogeneous photocatalysis by the presence of a catalyst semiconductor in the solid state, characterized by the presence of a valence band (VB), conduction band (CB), and the region between the bands called forbidden energy gap (XU et al. 2014; MOREIRA et al. 2017; ANJALI and

SHANTHAKUMAR 2019; ORTIZ et al. 2019). The search for these new semiconductors able to be active under visible radiation is still an arduous task, although there are already studies directed to TiO2:N, ZnO e Fe2O3 (FUJISHIMA and HONDA 1972; REHMAN et al. 2009; CANDAL and CRUZ 2014).

In view of this investigation, in 2010 was uncovered a new catalyst semiconductor, the silver phosphate (Ag3PO4), have high photo-oxidative capabilities for water splitting and dye degradation under visible light irradiation due to its absorption near ≤ 530 nm and bandgap energy (EBG) ranging around 2.36 eV (indirect) to 2.43 eV (direct) and with the quantum efficiencies of up to 90% at wavelengths greater than 420 nm (DHANABAL et al. 2015; YI et al. 2010; BI et al. 2011).

Synthesis methods most used for obtaining Ag3PO4 are: co-precipitation and simple ion exchange methods, which use aqueous solutions of AgNO3 or silver amine complexes and phosphate sources (Na3PO4, Na2HPO4 and NaH2PO4) (DONG et al. 2016; DHANABAL et al. 2015; WANG et al. 2012; AMORNPITOKSUK et al. 2013; HUANGA et al. 2015). It is worth mentioning that different temperatures of syntheses or thermal/ hydrothermal treatments can be used to obtain this material and that these synthesis methods are used as an initial step for the formation of composites and heterostructures based on the addition of Ag3PO4 to the surface of supports (CRUZ-FILHO et al. 2019; COSTA et al. 2018; KRUNGCHANUCHAT et al. 2017). In particular, these parameters can result in Ag3PO4 of different morphologies, ranging from irregular to spherical, cubic, tetrahedral and dodecahedral (FILHO et al. 2019; WANG et al. 2012; COSTA et al. 2018; KRUNGCHANUCHAT et al. 2017; Al KAUSOR et al. 2019).

Ag_3PO_4 is usually a yellow material with low water solubility (0.02 g/L at 25 °C), considered ideal for processes for removal of organic contaminants since it is nontoxic compound. This one still has a body-centered cubic structure composed of [PO_4] tetrahedral with 6 pairs of deformed [AgO4] tetrahedral at each cubic face. (BAĎUROVÁ et al. 2017; LEBOGANG et al. 2019). However, Ag3PO4 suffers reduction reactions when irradiated, because photo induced electrons in the conduction band (CB) can combine with Ag+, promoting the formation of metallic silver (Ag^0) on the surface of the catalyst; that, depending on the proportion may favor or disadvantage its application in photocatalytic processes (YAO et al. 2012; SHARMA et al. 2015; GE and LI 2017; LIU et al. 2019).

Based on this negative characteristic, photocatalytic tests are being developed with the use of a system with radiation under white light-emitting diodes (WLEDs), which provides the decrease of the photoreduction effect, thus increasing the lifetime of the material (SVOBODA et al. 2018; CRUZ-FILHO et al. 2019). These systems are known as photoreactors and require an efficient and durable light source. LEDs correspond with these characteristics, as they have high energy efficiency and versatility in making the project more flexible concerning to intensity and wavelength (JO and TAYADE 2014; CASADO et al. 2017).

In this context, other studies on the optimization and stability of Ag_3PO_4 show that its distribution on molecular sieve Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) contributes to high photocatalytic activity, besides its Ag/Ag3PO4 stability (MA et al. 2014; CHAI et al. 2015; COSTA et al. 2018); ever since the support favors the separation of the electron pair/hole (e-/h+) and provides a better distribution of the active sites, because silver phosphate nanoparticles (Ag_3PO_4 NPs) have a strong tendency to agglomerate (ZHAO 1998; AMORNPITOKSUK et al. 2013; LEBOGANG et al. 2019; YUANA et al. 2020).

Therefore, this paper aims to optimize the photocatalytic properties of Ag_3PO_4 distributed on the external surface of the mesoporous molecular sieve SBA-15, applied in the degradation of the RhB dye under white light radiation from emitting (WLEDs).

2 I MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials and Reagents

Silver nitrate (AgNO3, Aldrich, purity ≥ 99%); sodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4, Aldrich, 99% purity); tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich, purity ≥ 98%); triblock copolymer pluronic ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$; EO: ethylene oxide, PO: propylene oxide,) (P123, Aldrich); hydrochloric acid (HCl, Vetec, purity ≥ 37%); ethyl alcohol (DinâmicaÆ, purity ≥ 95%); deionized water; and Rhodamine B (C28H31ClN2O3) (Vetec, purity ≥ 95%) were used in the study.

2.2 Synthesis of Ag_3PO_4 Nanoparticles

The silver phosphate nanoparticles were synthesized by the simple precipitation method, using 1.0 mL of 0.15 mol L^{-1} Na_2HPO_4 aqueous solution and 3.0 mL 0.15 mol L^{-1} $AgNO_3$ aqueous solution. The two volumes were diluted together in 500 mL of deionized water (H_2O-DI) and this reaction mixture was left to rest by 72 h in the dark with the temperature varying gradually from 4 °C to about 20 °C. Then, excess supernatant was removed and a yellow solid obtained was placed in a porcelain capsule and dried at 65 °C for 6 h. The dry powder was collected and then stored in a dark container.

2.3 Synthesis of SBA-15

The SBA-15 was prepared using the hydrothermal method proposed by ZHAO (1998), in which TEOS, P-123, HCl and H_2O-DI were mixed at the molar ratio 1.000: 0.015: 2.750: 166.0. The quantities of TEOS, P-123, HCl and deionized water required to prepare 100 g of gel were determined based on this molar ratio. Initially, P-123 was dissolved in a solution of H_2O-DI and HCl under magnetic agitation for 2 h at 40 °C. Then, TEOS was added to the obtained system and the stirring was continued for more 24 h at 40 °C.

Thereafter, the sample was transferred to a Teflon™ flask, which was placed in a stainless-steel autoclave and which was heated at 100 °C and held for 48 h. After this

period, the sample was cooled and the product obtained was vacuum filtered, washed five times with ethyl alcohol and dried in an oven at 100 °C for 24 h. The next step was to remove the surfactant, and for that, the sample was calcined at 550 °C for 4 h under air flow at 100.0 mL min^{-1} to unblock the SBA-15 pores.

2.4 Impregnation of Ag_3PO_4 crystals on SBA-15

x-Ag_3PO_4/SBA-15 (x = 5, 10, 20% of Ag_3PO_4) composites with different loading ratios were prepared by wet impregnation using the post-synthesis method. Initially, both Ag_3PO_4 and SBA-15 materials were weighed to prepare 0.200 g of the supported catalyst (Ag_3PO_4/SBA-15) taking into account the above-mentioned proportions. In these cases, the SBA-15 was spilled into 20.00 mL of deionized water and sonicated for 15 min.

The Ag_3PO_4 was then added and the resulting suspension was maintained for 20 min on the ultrasonic bath. After that, the system was stirred magnetically at 100 °C until total water evaporation. Then, the heat treatment of the samples was carried out in a muffle furnace with a heating rate of 10 °C/min at 200 °C for 6 h.

2.5 Characterization of Catalytic Solids

The Raman spectra were obtained using a Bruker model SENTERRA spectrometer equipped with an Olympus BX50 microscope with an automatic resolution of 3 cm^{-1} in the 200-1200 cm^{-1} spectral region, a wavelength of 532 nm, and output power of 5 mW. Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra were obtained in the 400-4000 cm^{-1} range, applying the dilution method to potassium bromide (KBr) pellets and using Shimadzu IR Prestige-21 spectrometer with a resolution of 4 cm^{-1}. The optical analysis was performed using a model UV-2600 (Shimadzu, Japan) spectrophotometer in the wavelength range of 200 to 800 nm programmed to diffuse reflectance spectra. E_{BG} values were estimated by applying the Kubelka-Munk functions (LIU et al. 2011).

2.6 Photocatalytic Tests

The photocatalytic performance of Ag_3PO_4, Ag_3PO_4/SBA-15 (5%), Ag_3PO_4/SBA-15 (10%), and Ag_3PO_4/SBA-15 (20%) solids was evaluated individually for the photodegradation of 10^{-5} mol L^{-1} RhB dye aqueous solution. 25.0 mg of the photocatalyst was dispersed in 25.0 mL of the dye solution by ultrasonic bath and kept under to magnetic stirring at 32 °C in a glass cell positioned at a distance of 6 cm from the irradiation source.

The photocatalytic system is constituted by a visible light emitting diodes (WLEDs) reactor with a luminous flux (Φ v) of 1.3 x 10^3 lm and relative power density of 100 mW m^{-2}, similar to that used in the research of CRUZ-FILHO et al. (2019). Before irradiation, the suspension was kept for 30 min in the dark under magnetic stirring to establish the adsorption/desorption equilibrium of the RhB dye solution on the surface of the catalyst. To accompany the degradation of the pollutant, 2.0 mL aliquots were collected and centrifuged at 6000 rpm for 10 min. Then, the supernatant was analyzed by UV-vis spectroscopy

(Shimadzu, UV-2600 model). The degradation rate of the RhB dye was calculated using the following equation 1:

$$Degradation\,rate(\%) = |C_0| - \frac{|C|}{|C_O| \times 100\%} \quad (1)$$

where C_0 corresponds to the initial concentration (i.e. initial absorbance of the band for the chromophore groups of the RhB dye, in λ_{max}: 554 nm) and C corresponds to the concentration measured in the time interval during irradiation.

3 I RESULTS AND DISCUSSION

3.1 RAMAN SPECTROSCOPY AND FTIR

Raman spectroscopy was realized in order to characterize the structure of Ag_3PO_4 and Ag_3PO_4/SBA-15 composites (5, 10, and 20%), through their characteristic vibrational modes, as well as evaluate the degree of crystallinity of these samples according to the intensity of their bands. The Raman spectra of the samples are presented in Fig. 1. It is possible to verify 10 active vibrational modes characteristic of the phosphate group [PO_4]. It is worth emphasizing that the Ag_3PO_4 crystals of the $P\overline{43}n$ space group have 18 active vibrational modes according to the equation 2:

$$\Gamma = 2A_1 + 4E + 12T_2 \quad (2)$$

However, some of these modes are difficult to identify due to their low intensities and even overlapping bands (BOTELHO et al. 2015).

The intense and wide bands located at 100, 115, 182, and 238 cm^{-1} are attributed to the rotation and translation external modes of the [PO_4] units, and the broad bands at 408, 415 and 553 cm^{-1} refer to the symmetric and asymmetric bending of the [PO_4] cluster.

A discrete band was also found in the region of 715 and 724 cm^{-1} corresponding to the symmetrical stretching of the bonds (P-O-P). In the region of 817 cm^{-1} is located a band attributed to the symmetrical stretching of the terminal oxygen of the [PO_4] clusters. Finally, the bands located at 910, 984, 1039, and 1068 cm^{-1} are related to the asymmetric stretching of the [PO_4] cluster (BOTELHO et al. 2015; CHAI et al. 2014; PRESTON and ADAMS 1979).

On the other hand, infrared spectroscopy was used to evaluate the chemical composition of the samples and their degree of purity. The infrared spectra of the samples are shown in Fig. 2. The bands in the 444, 787, and 1070 cm^{-1} regions are related to the asymmetric stretching of the bonds (Si-O-Si), in the amorphous phase spectra (MA et al. 2014).

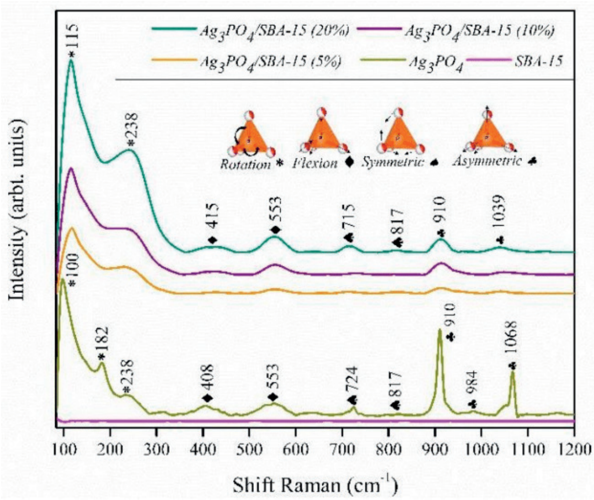


Figure 1: Raman Spectra of Ag_3PO_4/SBA-15 (5%), Ag_3PO_4/SBA-15 (10%), Ag_3PO_4/SBA-15 (20%), and pure Ag_3PO_4 and SBA-15 samples.

The spectra related to Ag_3PO_4 crystals presented vibrational modes characteristic of the material, the bands near 540, 846, and 1365 cm^{-1} can be attributed the vibrations related to the angular flexion of the bonds (O=P-O), symmetrical stretching vibrations of the bonds (P-O-P) and double stretching bond (P=O), respectively (Ma et al. 2015; Wang et al. 2017). A band was also observed at 1010 cm^{-1} and may be correlated to the asymmetric stretching of the $[PO_4]$ cluster (LIANG et al. 2012).

In addition, the spectra of the Ag_3PO_4/SBA-15 (5%, 10%, and 20%) composites show characteristic bands of both the amorphous phase of SBA-15 and the crystalline phase of Ag_3PO_4. However, it is suggested that the band near at 1010 cm^{-1} may have been overlapped by the band at 1070 cm^{-1} of the SBA-15, suggesting an interaction between the two materials (COSTA et al. 2018).

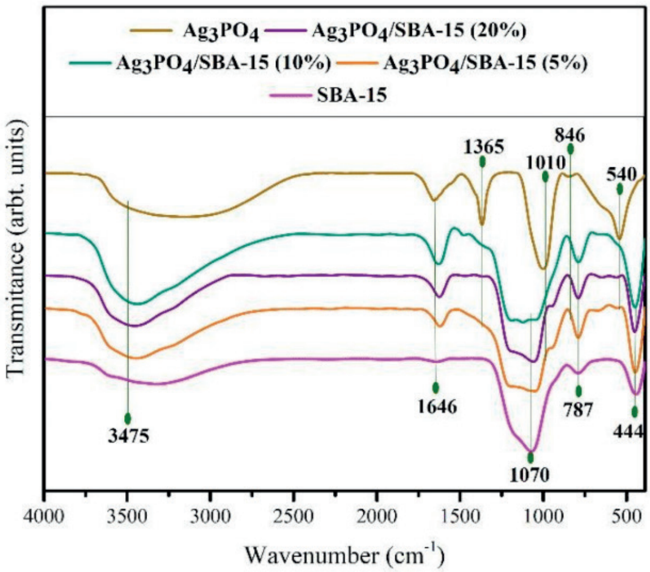


Figure 2: FTIR spectra of the Ag_3PO_4, SBA-15 and Ag_3PO_4/SBA-15 (5%, 10% and 20%) samples.

Finally, it can be confirmed that the Raman and infrared spectra are shown in Fig. 1 and 2 are attributed to the following materials: molecular sieve SBA-15, Ag_3PO_4/SBA-15 (5, 10, and 20%) and pure crystals of Ag_3PO_4, since all the bands detected are related to the vibration modes of these materials. In addition, no secondary band attributed to any other type of material was observed, suggesting that the samples have a high degree of purity.

3.2 UV–VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy

The origin of the electronic and photocatalytic properties of Ag_3PO_4 and Ag_3PO_4/SBA-15 composites were investigated using the technique of diffuse reflectance spectroscopy in the UV-vis region. The results obtained indicate their all crystals absorb light in a wavelength of less than 540 nm, allowing the absorption of energy in the visible region (YI et al. 2010; BI et al. 2011; CHEN et al. 2015).

The indirect E_{BG} values were calculated using the Kubelka-Munk function (BESANÇON et al. 2016; INDRA et al. 2014), as shown in Fig. 3 (A-D). The E_{BG} value for pure Ag_3PO_4 was close to 2.40 eV, while the Ag_3PO_4/SBA-15 (5%, 10%, and 20%) composites presented reduced values, being 2.33, 2.34, and 2.39 eV for the samples, respectively.

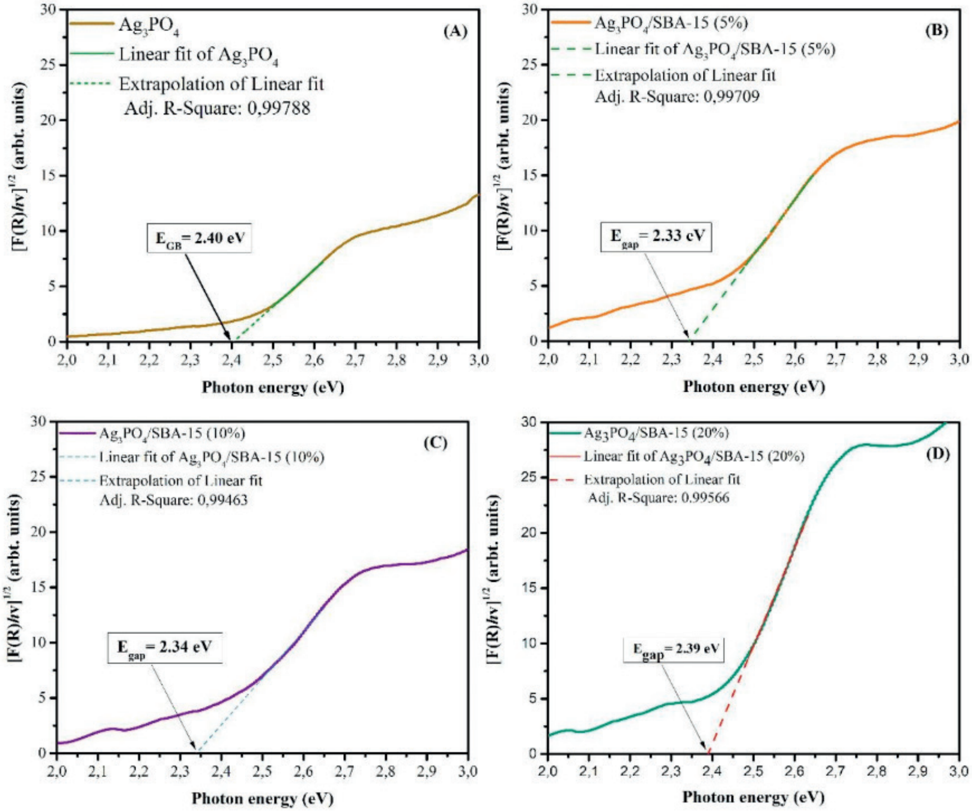


Figure 3: Indirect band-gap energy of Ag_3PO_4 (A) and Ag_3PO_4/SBA-15 (5%, 10%, and 20%) samples (B-D).

It should be noted, however, that the reduced absorption intensity was proportional to the decrease in the content of Ag_3PO_4 used for impregnation, which may suggest that light absorbing ability in the visible region may be related to the Ag_3PO_4 crystals anchored on SBA-15 support (COSTA et al. 2018).

3.3 Photocatalytic Activity

The photocatalytic properties of the pure Ag_3PO_4 and Ag_3PO_4/SBA-15 (5%, 10%, and 20%) composites were evaluated for the degradation of RhB ($C_0 = 10^{-5}$ mol L^{-1}) pollutant under artificial irradiation based on WLEDs light.

These light sources have specific wavelengths of the visible spectral region, corroborating with the energy absorption of the material according to the E_{BG} values estimated; thus, enabling photoactivation of these semiconductors on photocatalysis processes. Also is reported in the literature that RhB absorbs energy in wavelength near 553 nm, besides having high chemical stability, suffering no significant degradation when exposed only to irradiation (CHEN 2007; MA et al. 2014).

Despite its resistance to irradiation, the results of the tests using the photocatalysts were very promising in the discoloration of the pollutant, as shown in Fig. 4. These tests are divided into two steps (dark and irradiated), in the first of them, the pollutant solution, containing the catalyst, is subject only to magnetic agitation in the absence of light for 30 min to establish the adsorption/desorption equilibrium between the materials (MA et al. 2015; GE 2014).

The sample of pure Ag_3PO_4 shows low adsorption rates in relation to the samples impregnated on the SBA-15 in absence of light, as shown in Fig. 4, since the support has a porous structure with a large surface area, an ideal characteristic for this effect to happen (SOUSA et al. 2018).

It is also possible to note that the adsorption values were decreasing with the increase of Ag_3PO_4 content, this may be related to the blockage of pores (an effect caused by the impregnation mechanism used in the synthesis and which is already widely reported in the literature). In view that heterogeneous photocatalytic degradation generally occurs after the adsorbed of the pollutant on the surface of the catalyst, that first step is actually a pre-step for the consequent photocatalytic reaction (MATTHEWS 1988).

The second step is in the decomposition of the pollutant, which occurs after the solution is irradiated, during the period of 80 min test. This step is also shown in Fig. 4 for both the first photocatalytic test and three recycling tests for each material. The results for first use presented degradation rates of 97.63% for Ag_3PO_4, as well as 83.81, 89.79, and 96.98% for Ag_3PO_4/SBA-15 samples in the proportions of 5, 10, and 20% respectively.

It is important to emphasize that after the first catalytic tests all materials were recovered simply. Initially, the solid located at the bottom of the Eppendorf microtubes used in the centrifugation process was collected, and finally, they were oven dried at 50 °C for 3 hours.

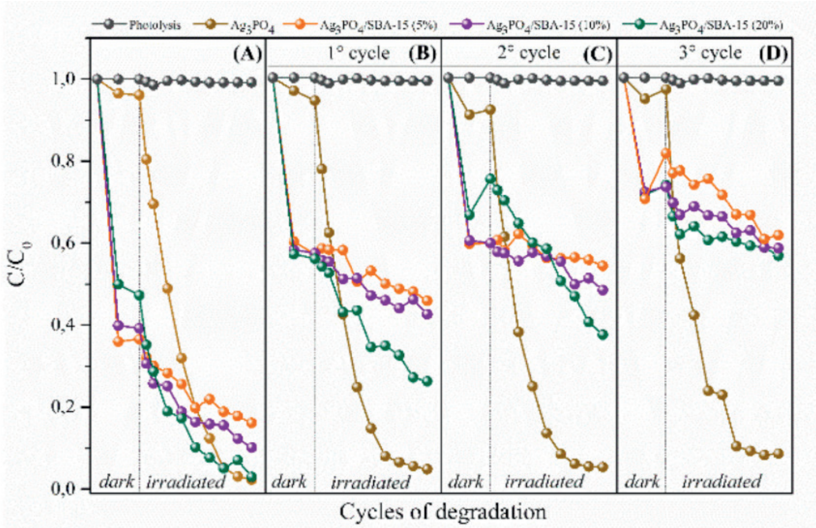


Figure 4: Photocatalytic degradation of the rhodamine B solution using pure Ag_3PO_4 and Ag_3PO_4/SBA-15 (5%, 10%, and 20%) composites under light irradiation of WLEDs (A) and three cycles of reuse (B-D).

Although Fig. 4 expresses the degradation graphs of all samples, Fig. 5 depicts the results of each test more clearly and percentage (%). The degradation rates of the photocatalytic activities of the materials in the 1°, 2° and 3° catalytic cycle of reuse were respectively: (98.87, 98.34 and 94.92%) for pure Ag_3PO_4 sample, (63.79, 47.54 and 39.76%) for the Ag_3PO_4/SBA-15 (5%) sample, (59.72, 53.62 and 43.02%) for the Ag_3PO_4/SBA-15 (10%) sample and (76.68, 64.92 and 45,00%) for the Ag_3PO_4/SBA-15 (20%) sample under the same irradiation time.

This excellent photocatalytic performance of the pure Ag_3PO_4 sample is shown in Fig. 5 as well as their reuse, may have been occasioned by the source of light originating from the WLEDs (since some studies report the instability of this material whenever exposed to polychromatic light sources or solar simulation), the great dispersion of active sites and the positive nature of the dye that causes greater interaction with the photocatalyst (SHARMA et al. 2015; MENEZES et al. 2016; CRUZ-FILHO et al. 2019; HUANGA et al. 2015).

However, the performance of the samples impregnated in SBA-15 differed from what was proposed for this study, since the molecular sieve has the function of maintaining the stable activity of the Ag_3PO_4/SBA-15 during its reuse and the graph of Fig. 4 exhibits a very large decay of activity in the last photocatalytic cycles.

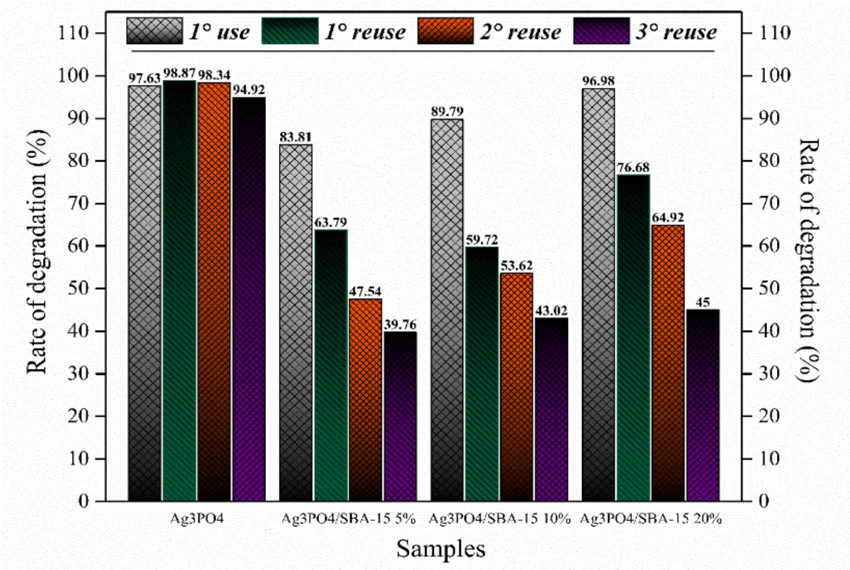


Figure 5: Photocatalytic performance of Ag_3PO_4 and Ag_3PO_4/SBA-15 (5%, 10%, and 20%) samples in degradation of dye Rhodamine B and three cycles of reuse.

The decrease in percentages of degradation is considered one of the main problems found for heterogeneous photocatalysis, since it is caused by the deactivation of the catalyst. Many mechanisms seek to explain the deactivation of these materials, but for this work it is suggested that Ag_3PO_4/SBA-15 is under the influence of chemical inactivation by photocatalyst poisoning and leaching due to the unstable nature of Ag_3PO_4 and the synthesis pathway of Ag_3PO_4/SBA-15, although no analysis has been carried out to confirm these suspicions (WANG et al. 2012; CHEN et al. 2015; ARGYLE and BARTHOLOMEW 2015; ZHANG and WANG 2017).

However, a relevant aspect of this material is the fact that the samples of Ag_3PO_4/SBA-15 are constituted only by a small amount of Ag_3PO_4 and even with these decreases in degradation rates, the impregnated materials proved to be efficient in the degradation of the RhB dye, since the values obtained for the last cycles are almost than 50% of the values obtained in the first cycles. From the same point of view, it should be emphasized that the SBA-15-impregnated materials have only 5, 10 and 20% by weight of Ag_3PO_4 in its composition, whereas the pure sample has 100% mass of Ag_3PO_4, that is, there is an economy in the use of Ag_3PO_4.

4 I CONCLUSION

This work consisted of the synthesis, characterization and application of Ag_3PO_4 crystals and Ag_3PO_4/SBA-15 nanocomposites (5, 10 and 20%) for the photodegradation of

the aqueous solution of RhB. Structural investigation was realized by Raman and infrared spectroscopy techniques revealed that pure Ag_3PO_4 crystals have very marked active modes that are indexed to a very crystalline Ag_3PO_4 () structure. Ag_3PO_4/SBA-15 composites (%) also presented these characteristic active modes, however, vibration modes of the amorphous phase of the SBA-15 molecular sieve were also observed in infrared spectra. UV-vis spectroscopy showed that the sample of pure Ag_3PO_4 absorbed light of greater wavelength in the visible region than Ag_3PO_4/SBA-15 (X%) samples, allowing E_{BG} values of 2.40 eV for pure Ag_3PO_4 and 2.33, 2.34 and 2.39 eV for Ag_3PO_4/SBA-15 samples (5%, 10%, and 20%), respectively. The photocatalytic tests developed with samples of pure Ag_3PO_4 and Ag_3PO_4/SBA-15 (X%) under the influence of light of WELDs, showed high efficiency in pollutant decomposition the RhB. The rates of degradation were from 97.63, 83.81, 89.79 and 96.98% for the pure Ag_3PO_4, Ag_3PO_4/SBA-15 in 5, 10 and 20%, respectively, thus allowing the reuse of these catalysts.

REFERENCES

AHMAD, A., MOHD-SETAPAR, S. H., CHOUNG, C. S., KHATOON, A., WANI, W. A., KUMAR, R., & RAFATULLAH, M. (2015). **Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater**. RSC Advances, **5**, 30801–30818.

AJMAL, A., MAJEED, I., MALIK, R. N., IDRISS, H., & NADEEM, M. A. (2014). **Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview**. RSC Advances, 4, 37003–37026.

ALCÂNTARA, M. R., & DALTIN, D. (1996). **A química do processamento têxtil**. Química Nova, 19(3), 320–330.

AL KAUSOR, M., SEN GUPTA, S., & CHAKRABORTTY, D. (2019). **Ag_3PO_4-based Nanocomposites and their Applications in Photodegradation of Toxic Organic Dye Contaminated Wastewater: Review on Material Design to Performance enhancement**. Journal of Saudi Chemical Society. doi:10.1016/j.jscs.2019.09.001

AMORNPITOKSUK, P., INTARASUWAN, K., SUWANBOON, S., & BALTRUSAITIS, J. (2013). **Effect of phosphate salts (Na_3PO_4, Na_2HPO_4, and NaH_2PO_4) on Ag_3PO_4 morphology for photocatalytic dye degradation under visible light and toxicity of the degraded dye products**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(49), 17369–17375.

ANJALI, R., & SHANTHAKUMAR, S. (2019). **Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes**. Journal of Environmental Management, 246, 51–62.

AQUINO, S. F., BRANDT, E. M. F., & CHERNICHARO, C. A. L. (2013). Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. Engenharia Sanitária e Ambiental, 18(3), 187–204.

ARAÚJO, K. S, ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., GRANATO A. C., & MALPASS, G. R. P. (2016). **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, 11(2), 387–401.

ARGYLE, M. D., & BARTHOLOMEW, C. H. (2015). **Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review**. Catalysts, 5, 145–269.

BAĎUROVÁ, K., MONFORTA, O., SATRAPINSKYY, O., DWORNICZEK, E., GOŚCINIAK, G., & PLESCH, G. (2017). **Photocatalytic activity of Ag_3PO_4 and some of its composites under nonfiltered and UV-filtered solar-like radiation**. Ceramics International, 43, 3706–3712.

BENKHAYA, S., HARFI, S. E., & HARFI, A. E. (2017). **Classifications, properties and applications of textile dyes: A review**. Applied Journal of Environmental Engineering Science, 3, 311–320.

BESANÇON, M., MICHELIN, L., JOSIEN, L., VIDAL, L., ASSAKER, K., BONNE, M., LEBEAU, B., & BLIN, J. (2016). **Influence of the porous texture of SBA-15 mesoporous silica on the anatase formation in TiO_2–SiO_2 nanocomposites**. New Journal of Chemistry, 40, 4386–4397.

BETHI, B., SONAWANE, S. H., BHANVASE, B. A., & GUMFEKAR, S. (2016). **Nanomaterials based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review**. Chemical Engineering and Processing, http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016

BHATNAGAR, A., & JAIN, A. K. (2005). **A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water**. Journal of Colloid and Interface Science, 281(1), 49–55.

BI, Y., OUYANG, S., UMEZAWA, N., CAO, J., & YE, J. (2011). **Facet effect of single-crystalline Ag_3PO_4 sub-microcrystals on photocatalytic properties**. Journal of the American Chemical Society, 133(17), 6490–6492.

BOTELHO, G., SCZANCOSKI, J. C., ANDRES, J., GRACIA, L., & LONGO, E. (2015). **Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in Ag_3PO_4**. The Journal Physical Chemistry C, 119(11), 6293–6306.

CANDAL, R., & CRUZ, A. M. (2014). **New Visible-Light Active Semiconductors. Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, characterization, and environmental applications** (pp. 41–67). México: Springer.

CASADO, C., TIMMERS, R., SERGEJEVS, A., CLARKE, C. T., ALLSOPP, D. W. E., BOWEN, C. R., GRIEKEN, R. V., & MARUGÁN, J. (2017). **Design and validation of a led-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements**, Chemical Engineering Journal, doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.167

CERVANTES, T. N. M., ZAIA, D. A. M., & DE SANTANA, H. (2009). **Estudo da fotocatálise heterogênea sobre Ti/TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos**. Química Nova, 32(9), 2423–2428.

CHAI, B., LI, J., & XU, Q. (2014). **Reduced graphene oxide grafted Ag_3PO_4 composites with efficient photocatalytic activity under visible-light irradiation**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(21), 8744–8752.

CHAI, Y., WANG, L., REN, J., & DAI, W. (2015). **A novel visible light-driven Ag_3PO_4/SBA-15 nanocomposite: Preparation and application in the photo-degradation of pollutants**. Applied Surface Science, 324, 212–220.

CHEN, H. (2007). **Identification of Rhodamine 6g and Rhodamine B dyes present in ballpoint pen inks using high-performance liquid chromatography and UV-vis spectrometry**. Forensic Science Journal, 6(1), 21–37.

CHEN, X., DAI, Y., & WANG, X. (2015). **Methods and mechanism for improvement of photocatalytic activity and stability of Ag_3PO_4: A review**. Journal of Alloys and Compounds, 649, 910–932. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.174

COSTA, T. M. S., LIMA, M. S., CRUZ FILHO, J. F., SILVA, L. J., SANTOS, R. S., & LUZ, G. E. (2018). **Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Ag_3PO_4/SBA-15 in ciprofloxacin degradation under polychromatic irradiation**. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 364, 461–471.

CRUZ-FILHO, J. F., COSTA, T. M. S., LIMA, M. S., SILVA, L. J., SANTOS, R. S., CAVALCANTE, L. S., LONGO, E., & LUZ, G. E. (2019). **Effect of different synthesis methods on the morphology, optical behavior, and superior photocatalytic performances of Ag_3PO_4 sub-microcrystals using white-light-emitting diodes**. Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry, 377, 14–25.

CUERDA-CORREA, E. M., ALEXANDRE-FRANCO, M. F., & FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. (2020). **Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview**. *Water*, *12*, 102.

DALPONTE, I., MATHIAS, A. L., JORGE, R. M. M., & WEINSCHUTZ, R. (2016). **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO_2 imobilizado em esferas de alginato**. Química Nova, 39(10), 1165–1169.

DHANABAL, R., VELMATHI, S., & BOSE, A. C. (2015). **Visible light assisted degradation of organic dye using Ag_3PO_4**. Solid State Physics, 050143, 1–4.

DONG, P., HOU, G., LIU, C., ZHANG, X., TIAN, H., XU, F., XI, X., & SHAO, R. (2016). **Origin of Activity and Stability Enhancement for Ag_3PO_4 Photocatalyst after Calcination**. Materials, 9, 968.

FILHO, A. F. S., FILHO, J. F. C., LIMA, M. S., & CARVALHO, L. M. (2018). **Photodegradation of 17α-Ethynylstradiol (EE2) on Nanostructured Material of Type WO_3-SBA-15**. Water, Air, & Soil Pollution, 229, 268.

FUJISHIMA, A., & HONDA, K. (1972). **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode**. Nature, 238(5358), 37–38.

GUO, S., WANG, Q., LUO, C., YAO, J., QIU, Z., & LI, Q. (2020). **Hydroxyl radical-based and sulfate radical-based photocatalytic advanced oxidation processes for treatment of refractory organic matter in semi-aerobic aged refuse biofilter effluent arising from treating landfill leachate**. Chemosphere, (243)125390, 1–10.

GE, M. (2014). **Photodegradation of rhodamine B and methyl orange by Ag_3PO_4 catalyst under visible light irradiation**. Chinese Journal of Catalysis, 35(8), 1410–1417.

GE, M., & LI, Z. (2017). **Recent progress in Ag_3PO_4-based all-solid-state Z-scheme photocatalytic systems**. Chinese J. of Catalysis, 38(11), 1794–1803.

GUARATINI, C.C. I., VALNICE, M., & ZANONI, B. (2000). **Corantes Têxteis**. Química Nova, 23(1), 71–78.

GÜRSES, A., AÇIKYILDIZ, M., GÜNES, K., & GÜRSES, M. S. (2016). **Dyes and Pigments: Their Structure and Properties**. Springer Briefs in Green Chemistry Sustainability (pp. 16–29). Berlin: Springer.

HEITZ, J. R. (1982). **Xanthene Dyes as Pesticides**. Insecticide Mode of Action, 429–457. doi:10.1016/b978-0-12-177120-1.50018-7.

HUANGA, K., LVA, Y., ZHANGA, W., SUNA, S., YANGA, B., CHIA, F., RANA, S., & LIUA, X. (2015). **One-step Synthesis of Ag_3PO_4/Ag Photocatalyst with Visible-light Photocatalytic Activity**. Materials Research, 18(5), 939–945.

INDRA, A., MENESES, P. W., SCHWARZE, M., & DRIESS, M. (2014). **Visible light driven non-sacrificial water oxidation and dye degradation with silver phosphates: multi-faceted morphology matters**. New Journal of Chemistry, 38, 1942–1945.

INYINBOR, A. A., ADEBESIN, B. O., OLUYORI, A. P., ADELANI-AKANDE, T. A., DADA, A. O., & OREOFE, T. A. (2018). **Water Pollution: Effects, Prevention, and Climatic Impact**. Water Challenges of an Urbanizing World (pp. 32–53). Rijeka: IntechOpen.

JAIN, R., MATHUR, M., SIKARWAR, S., & MITTAL, A. (2007). **Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments**. Journal of Environmental Management, 85, 956–964.

JO, W-K AND TAYADE, R. J. (2014). **New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(6), 2073–2084.

JUMA, D. W., WANG H., & LI, F. (2014). **Impacts of population growth and economic development on water quality of a lake: case study of Lake Victoria Kenya water**. E. Sci. and Pollution Research, *21*, 5737–5746.

KRUNGCHANUCHAT, S., EKTHAMMATHAT, N., PHURUANGRAT, A., THONGTEM, S., THONGTEM, T. (2017). **High UV-visible photocatalytic activity of Ag_3PO_4 dodecahedral particles synthesized by a simple hydrothermal method**. Materials Letters, 201, 58–61.

LEBOGANG, L., BOSIGO, R., LEFATSHE, K., & MUIVA, C. (2019). **Ag_3PO_4/nanocellulose composite for effective sunlight driven photodegradation of organic dyes in wastewater**, Materials Chemistry and Physics, 236, 121756.

LIANG, Q., SHI, Y., MA W., LI, Z., & YANG, X. (2012). **Enhanced photocatalytic activity and structural stability by hybridizing Ag_3PO_4 nanospheres with graphene oxide sheets**. Physical Chemistry Chemical Physics, 14(45), 15657–15665.

LIU, J. J., FU, X. L., CHEN, S. F., ZHU, Y. F., LIU, J. J., FU, X. L., ET al. (2011). **Electronic structure and optical properties of Ag_3PO_4 photocatalyst calculated by hybrid density functional method**. Applied P. L., 99, 191903.

LIU, J., XIE, F., LI, R., LI, T., JIA, Z., WANG, Y. WANG, Y. ZHANG, X. & FAN, C. (2019). **TiO_{2-x}/Ag_3PO_4 photocatalyst: Oxygen vacancy dependent visible light photocatalytic performance and BPA degradative pathway**. Materials Science in Semiconductor Processing, 97, 1–10.

MA, J., LI, L., ZOU, J., KONG, Y., & KOMARNENI, S. (2014). **Highly efficient visible light degradation of Rhodamine B by nanophasic Ag_3PO_4 dispersed on SBA-15**. Microporous and Mesoporous Materials, 193, 154–159.

MA, J., LIU, Q., ZHU, L., ZOU, J., WANG, K., YANG, M., & KOMARNENI, S. (2015) **Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag_3PO_4 dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B**, Applied Catalysis B: Environmental, http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.004

MATTHEWS, R. W. (1988). An adsorption water purifier with in situ photocatalytic regeneration. Journal of Catalysis, 113, 545–555.

MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., & NOGUEIRA, R. F. P. (2009). **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. Química Nova, 32(1), 188–197.

MENEZES, P. W., INDRA, A., SCHWARZE, M., SCHUSTER, F., & DRIESS, M. (2016). **Morphology-dependent activities of silver phosphates: visible-light water oxidation and dye degradation**. ChemPlusChem, 81, 1–8.

MIKLOS, D. B., REMY, C., JEKEL, M., LINDEN, K. G., DREWES, J. E., & HÜBNER, U. (2018). **Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review**. W. Research, 139, 118-131.

MORAIS, J. L., SIRTORI, C., & PERALTA-ZAMORA, P. G. (2006). **Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatálise heterogênea integrada a processo biológico convencional**. Química Nova, 29(1), 20–23.

MOREIRA, F. C., BOAVENTURA, R. A. R., BRILLAS, E., & VILAR, V. J. P. (2017) **Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters**. Applied Catalysis B: Environmental, http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037

ORTIZ, I., RIVERO, M. J., & MARGALLO, M. (2019). **Advanced oxidative and catalytic processes**. Sustainable W. W. Processing (pp. 161–201). Elsevier.

POYATOS, J. M., MUÑIO, M. M., ALMECIJA, M. C., TORRES, J. C., HONTORIA, E., & OSORIO, F. (2010). **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art**. Water Air Soil Pollut, 205, 187–204.

PRESTON, C. M., & ADAMS, W. A. (1979). **A laser Raman spectroscopic study of aqueous orthophosphate salts**. The Journal of Physical Chemistry, 83(7), 814–821.

RAJASULOCHANA, P., & PREETHY, V. (2016). **Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review**. Resource-Efficient Technologies, 2(4), 175–184.

REHMAN, S., ULLAH, R., BUTT, A.M., & GOHAR, N. D. (2009). **Strategies of making TiO_2 and ZnO visible light active**. Journal of Hazardous Materials, 170, 560–569.

RICHARDSON, S. D., WILLSON, C. S., & RUSCH, K. A. (2004). **Use of Rhodamine water tracer in the marshland upwelling system**. Ground Water, 42(5), 678–688.

RODRIGUES-SILVA, C., MANIERO, M. G., PERES, M. S., & GUIMARÃES, J. R. (2014). **Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados**. Química Nova, 37(5), 868–885.

SHARMA, K., DALAI, A. K., & VYAS, R. K. (2017). **Removal of synthetic dyes from multicomponent industrial wastewaters**. Reviews in Chemical Engineering, 34(1), 107–134.

SHARMA, M., OJHA, K., GANGULY, A., & GANGULI, A. K. (2015). **Ag_3PO_4 nanoparticle decorated on SiO_2 spheres for efficient visible light photocatalysis**. New Journal of Chemistry, 39(12), 9242–9248.

SHARMA, S., & BHATTACHARYA, A. (2017). **Drinking water contamination and treatment techniques**. Applied Water Science, 7, 1043–1067.

SOUSA, W. R. D. N., OLIVEIRA, A. R., FILHO, J. F. C, DANTAS, T. C. M, SANTOS, A. G. D., CALDEIRA, V. P. S., & LUZ JR, G. E. (2018). **Ciprofloxacin Adsorption on ZnO Supported on SBA-15**. Water Air Soil Pollut, 229, 125.

SVOBODA, L., PRAUS, P., LIMA, M.J., SAMPAIO, M. J., MATÝSEK, D., RITZ, M., et al. (2018). **Graphitic carbon nitride nanosheets as highly efficient photocatalysts for phenol degradation under high-power visible LED irradiation**. Materials Research Bulletin, 100, 322–332.

TERAN, F. (2014). **Aplicação de fotocatálise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de procesamento de couro**. Revista Monografias Ambientais, 13(3), 3316–3325.

WANG, P., LI, Y., LIU, Z., CHEN, J., WU, Y., GUO, M., & NA, P. (2017**). In-situ deposition of Ag_3PO_4 on TiO_2 nanosheets dominated by (001) facets for enhanced photocatalytic activities and recyclability**. Ceramics International, 43, 11588–11595.

WANG, W., CHENG, B., YU, J., LIU, G., & FAN, W. (2012). **Visible-light photocatalytic activity and deactivation mechanism of Ag_3PO_4 spherical particles**. Chemistry an Asian Journal, 7, 1902–1908.

XU, J-W., GAO, Z-D., HAN, K., LIU, Y., & SONG, Y-Y. (2014). **Synthesis of magnetically separable $Ag_3PO_4/TiO_2/Fe_3O_4$ heterostructure with enhanced photocatalytic performance under visible light for photoinactivation of bacteria**. ACS Applied Materials & Interfaces, 6, 15122–15131.

YAO, W., ZHANG, B., HUANG, C., MA, C., SONG, X., & XU, Q. (2012). **Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag_3PO_4/TiO_2 visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions**. Journal of Materials Chemistry, 22(9), 4050.

YI, Z., YE, J., KIKUGAWA, N., KAKO, T., OUYANG, S., STUART-WILLIAMS, H., et al. (2010). **An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation**. Nature Materials, 9(7), 559–564.

YUANA, S., WANGA, M., LIUB, J., & GUOC, B. (2020). **Recent advances of SBA-15-based composites as the heterogeneous catalysts in water decontamination: A mini-review**. J. of E. Management, 254, 109787.

ZHANG, D., & WANG, J. (2017). **In situ photoactivated plasmonic Ag_3PO_4@silver as a stable catalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light**. Materials Research, 20(3), 702–711.

ZHAO, D., FENG, J., HUO, Q., MELOSH, N., FREDRICKSON, G. H., CHMELKA, B. F., & STUCKY, G. D. (1998). **Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores**. *Science*, *279*(5350), 548–552.

CAPÍTULO 17

LACTOFERRINA: PROPRIEDADES ESTRUTURAS E SUAS FUNÇÕES BIOLÓGICAS

Data de aceite: 01/06/2021
Data da submissão: 06/05/2021

Edson Ferreira da Silva
Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió – Alagoas
http://lattes.cnpq.br/3090812232850018

Milena Bandeira de Melo
Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió – Alagoas
http://lattes.cnpq.br/1867620332417143

Marta Maria Oliveira dos Santos Gomes
Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió – Alagoas
http://lattes.cnpq.br/5925280745485828

Sonia Salgueiro Machado
Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió – Alagoas
http://lattes.cnpq.br/7060944037740281

Fabiane Caxico de Abreu Galdino
Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió – Alagoas
http://lattes.cnpq.br/4203326795155880

Resumo: A lactoferrina (Lf) é uma glicoproteína multifuncional de ligação ao íon ferro de 80 KDa das famílias das transferrinas. É abundante no leite e na maioria dos fluidos biológicos e é uma molécula secretada por células que conecta a função imune inata e adaptativa em mamíferos. Seus efeitos protetores vão desde atividades anticâncer, antiinflamatórias e moduladoras da imunidade até atividades antimicrobianas contra um grande número de microrganismos. Essa ampla gama de atividades é possibilitada por mecanismos de ação que envolvem não apenas a capacidade do Lf de se ligar ao ferro, mas também as interações do Lf com componentes moleculares e celulares de hospedeiros e patógenos. Esta revisão resume as atividades da Lf, seus mecanismos de regulação e suas aplicações potenciais.
Palavras - chave: Lactoferrina, Proteína ferro Ligante, proteína funcional, agente antimicrobiano.

LACTOFERRIN: STRUCTURAL PROPERTIES AND BIOLOGICAL FUNCTIONS.

ABSTRACT: Lactoferrin (Lf) is a multifunctional 80 KDa iron-binding glycoprotein from the transferrin families. It is abundant in milk and most biological fluids and is a molecule secreted by cells that connects the innate and adaptive immune function in mammals. Its protective effects range from anti-cancer, anti-inflammatory and immune-modulating activities to antimicrobial activities against a large number of microorganisms. This wide range of activities is made possible by mechanisms of action that involve not only the ability of Lf to bind to iron, but also the interactions of Lf with molecular and cellular components of hosts and pathogens. This review summarizes Lf activities, its regulatory mechanisms and its potential applications.
KEYWORD: Lactoferrin, Iron-binding protein, Protein functional, Antimicrobial agent.

1 I INTRODUÇÃO

As proteínas do leite consistem em dois grupos principais de proteínas chamadas caseínas e proteínas do soro de leite. Dos cerca de 3,6% de proteína do leite, cerca de 80% é caseína e 20% é proteína do soro de leite (REBOUILLAT; ORTEGA-REQUENA, 2015).

O soro do leite contém quase a metade dos nutrientes originais do leite sendo rico em componentes tais como: proteínas do soro, vitaminas hidrossolúveis, sais minerais e lactose. As proteínas do soro são complexas misturas de numerosas moléculas, cujas principais são: β-lactoglobulina, α-lactalbumina, imunoglobulinas e albumina de soro (POPPI et al., 2010).

Dentre das inúmeras proteínas do leite tem se destacado a lactoferrina (Lf) por ser uma proteína multifuncional, desempenhando vários papéis biológicos, tais como atividades antibacterianas, antivirais, antifúngicas, anti-inflamatórias, antitumorais, antioxidantes e imunomoduladoras (GONZÁLEZ-CHÁVEZ; ARÉVALO-GALLEGOS; RASCÓN-CRUZ, 2009).

Tendo em vista a ampla capacidade funcional atribuída a LF sugere-se que ela tem grande potencial terapêutico, e esta revisão de literatura foi projetada para fornecer uma atualização do conhecimento científico sobre esta biomolécula e suas propriedades.

2 I ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LACTOFERRINA

A lactoferrina (Lf) é uma glicoproteína multifuncional com massa molecular de cerca de 80 KDa pertencente à família das transferrinas (Tfs), que tem uma habilidade específica de realizar ligação com o íon ferro (LEGRAND et al., 2008). É excretada pelas células epiteliais da mucosa e neutrófilos em várias espécies de mamíferos, incluindo seres humanos, bovinos, vacas, cabras, equinos, cães e vários roedores (GIANSANTI et al., 2016). Essa enzima também é encontrada em secreções de mamíferos como leite, colostro, lágrimas, saliva, líquido nasal e brônquico, bile hepática, estômago, intestinos e urina (ELNAZ et al., 2016).

A determinação da sequência de aminoácidos para as Lfs de nove espécies: humano (*Homo sapiens*), suína (*Sus scrofa domesticus*), equina (*Equidae*), bovina (*Bovinae*), búfalo (*Bubalus*), ovelha, cabra (*capra aegagrus hircus*), camelo (*Camelus*) e camundongo (*Mus musculus*); verificou-se que as identidades de sequência em pares variam de um mínimo de ~ 65% a quase 100%, de modo que, a Lfs de vaca, búfalo, cabra e ovelha compartilham mais de 90% de identidade de sequência entre si e formam um grupo extremamente estreitamente relacionado (BAKER; BAKER, 2005).

A Lfs tem a característica de uma proteína básica carregada positivamente com um ponto isoelétrico (pI) de 8,0 a 8,5 (GARCÍA-MONTOYA et al., 2012). Composta de estruturas de folhas com hélice e com pregas que criam dois domínios para cada lobo (domínios I e II). Em cada lobo consiste ainda em dois sub-lobos ou domínios, que formam uma fenda

na qual o íon férrico (Fe3+) está fortemente ligado em cooperação sinérgica com um ânion carbonato (CO32−) (GONZÁLEZ-CHÁVEZ; ARÉVALO-GALLEGOS; RASCÓN-CRUZ, 2009). No sítio de ligação ao íon Fe3+ da lactoferrina os quatro ligantes de proteínas, mais o ânion CO32- ligado de forma sinérgica, são ligados covalentemente ao íon metálico, que reticula os dois domínios que o envolvem. Os aminoácidos que contribuem para a ligação dos íons férricos na fenda são Asp-60, Tyr-92, Tyr-192 e His-253 no lobo N (Figura 1).

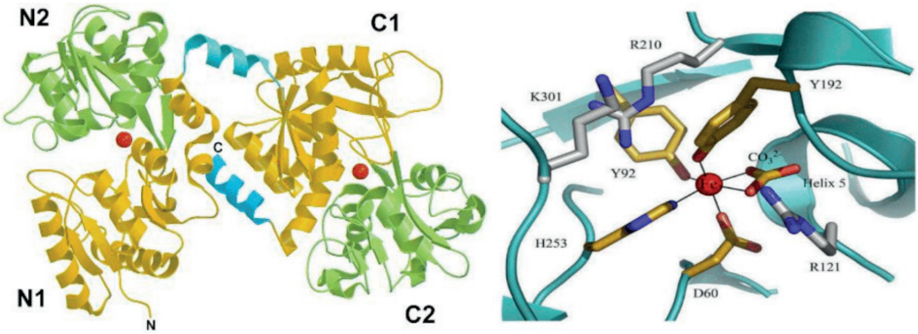


Figura 1. Modelo de predição da estrutura molecular de uma lactoferrina do leite humano com ligação ao ferro e com o lobo N e o lobo C. A α-hélice que une os dois lobos está em ciano. Os dois íons Fe3+, ligados na fenda interdomínio de cada lobo, são mostrados como esferas vermelhas. **(B)** Sítio de ligação ao ferro da lactoferrina. Sítio de ligação do ferro no lobo N: duas tirosinas (Y92 e Y192), um ácido aspártico (D60), uma histidina (H253) e um ânion carbonato (CO_3^{2-}) juntamente com o resíduo de arginina (R121).

3 I FUNÇÕES BIOLÓGICAS DA LACTOFERRINA

A lactoferrina (Lf) atraiu muito interesse científico e industrial nos últimos anos devido as suas várias funções biológicas, incluindo atividades bifidogênica, antimicrobiana (KARAV et al., 2017), imunomodulatória (LEGRAND et al., 2006), anti-inflamatória, anti-carcinogênica (KARAV et al., 2017), virais e fúngicos *in vitro* (SINHA et al., 2013). A Lf exibe forte atividade antimicrobiana contra um amplo espectro de bactérias (Gram-positivas e Gram-negativas), fungos, leveduras, vírus (DRAGO SERRANO, 2006) e parasitas (YAMAUCHI et al., 2006), embora pareça promover o crescimento de bactérias benéficas como Lactobacillus e Bifidobacteria também exibe atividades anti-inflamatórias e anticarcinogênicas e possui várias funções enzimáticas (GARCÍA-MONTOYA et al., 2012).

3.1 Atividade Antibacteriana da Lactoferrina

A atividade antibacteriana do Lf tem sido amplamente documentada in vitro e in vivo para bactérias Gram-positivas e Gram-negativas e em algumas bactérias resistentes ao álcool-ácido.

A Lf inibe o crescimento de bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, incluindo *Listeria monocytogenes* (RIPOLLES et al., 2015), *Escherichia coli, Salmonella enteritidis, Salmonella typhimurium, Shigella dysenteriae, Streptococcus mutans, Bacillus stearothermophilus e Bacillus subtillis* (RAMOS-CLAMONT et al., 2010). Também possui efeito bactericida e bacteriostático *in vivo* e em modelos animais contra múltiplas cepas de *Helicobacter pylori*. É importante destacar que Lf também atua nas cepas resistentes a antibióticos de *Listeria monocytogenes, Klebsiella pneumoniae e Staphylococcus aureus* resistentes à metacilina, *Klebsiella pneumoniae* resistente à meticilina e *Mycobacterium tuberculosis*, (RODRÍGUEZ - FRANCO; VÁZQUEZ - MORENO; RAMOS - CLAMONT MONTFORT, 2005). Também se demonstrou que a Lf é eficaz contra cepas de *Haemophilus influenzae* que podem se ligar à célula hospedeira (MORENO-EXPÓSITO et al., 2018).

A função bacteriostática é devida à capacidade de Lf se ligar aos íons Fe. Como a molécula é encontrada principalmente como apo-lactoferrina (forma livre de ferro) nas secreções, ela tem a capacidade de sequestrar esse metal nos locais de infecção (RODRÍGUEZ-FRANCO; VÁZQUEZ-MORENO; RAMOS-CLAMONT MONTFORT, 2005). O sequestro de ferro de patógenos bacterianos inibe o crescimento bacteriano, limita o uso desse nutriente por bactérias no local da infecção e diminui a expressão de seus fatores de virulência (GARCÍA-MONTOYA et al., 2012). Acreditava-se que essa fosse a única ação antimicrobiana da lactoferrina por um longo tempo, e foi apoiada por vários estudos demonstrando que apenas a apo-lactoferrina possuía atividade antibacteriana e que essa atividade foi reduzida com a saturação de ferro (JENSSEN; HANCOCK, 2009).

A lactoferrina é capaz de inibir o *Streptococcus mutans* através de um mecanismo independente de ferro, um efeito sugerido como resultado da interação direta da lactoferrina com a superfície celular bacteriana (JENSSEN; HANCOCK, 2009).

A capacidade bactericida de Lf é atribuída à interação direta da molécula, ou parte dela, com a superfície bacteriana. Essa interação foi observada em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Estudos com bactérias Gram-positivas, como *Streptococcus mutans, Micrococcus sp e Clostridium sp*, mostram que Lf humano e bovino são capazes de se ligar a superfícies bacterianas, graças à sua carga positiva (RODRÍGUEZ-FRANCO; VÁZQUEZ-MORENO; RAMOS-CLAMONT MONTFORT, 2005).

Estudos da estrutura cristalina da lactoferrina demonstraram que a proteína possui grandes manchas catiônicas em sua superfície, facilitando a interação direta com o lipídio A aniônico, um componente do lipopolissacarídeo (LPS) de bactérias Gram-negativas (SHAHRIAR; GORDON; SIMKO, 2006). Essa interação pode danificar a membrana bacteriana, alterando a permeabilidade da membrana externa e resultando na liberação de LPS (JENSSEN; HANCOCK, 2009), ou seja, o terminal N carregado positivamente de Lf impede a interação entre LPS e cátions bacterianos (Ca2+ e Mg2+) e interfere na proliferação agregada em E. coli (GARCÍA-MONTOYA et al., 2012).

Em bactérias Gram-negativas, como *Vibrio cholerae* e *E. coli*, foi detectada a

interação de Lf com a superfície bacteriana, seguida pela liberação de lipopolissacarídeo (LPS), aumento da permeabilidade da membrana e liberação do conteúdo citoplasmático de bactérias (RODRÍGUEZ-FRANCO; VÁZQUEZ-MORENO;

-CLAMONT MONTFORT, 2005). A interação entre Lf e LPS ou outras proteínas da superfície também potencializa a ação de antibacterianos naturais como a lisozima, que é secretada pela mucosa em concentrações elevadas junto com Lf (GARCÍA-MONTOYA et al., 2012). Também foi demonstrado que o lobo N-terminal de Lf possui uma atividade semelhante à serina-protease. Em *H. influenzae*, Lf é capaz de clivar proteínas em regiões ricas em arginina, e o sítio ativo da protease está situado no lobo N-terminal, atenuando a virulência e impedindo a colonização (HENDRIXSON et al., 2003).

3.2 Atividade Antiviral

A Lf possui forte atividade antiviral contra um amplo espectro de vírus RNA e DNA, como vírus Sindbis (WAARTS et al., 2005), citomegalovírus (ANDERSEN et al., 2001; BELJAARS et al., 2004), vírus do herpes simplex (MARCHETTI et al., 2004), vírus da floresta Semliki (WAARTS et al., 2005), poliomavírus humano (LONGHI et al., 2006), papilomavírus humano (DROBNI; NÄSLUND; EVANDER, 2004), echovírus (AMMENDOLIA et al., 2007), vírus da imunodeficiência humana e rotavírus (SUPERTI et al., 2001). A maioria desses estudos sugere que Lf inibe a entrada do vírus na célula hospedeira, em vez de agir em sua replicação. A administração de LF também aumenta a atividade das células Natural Killer (NK) e a resposta dos linfócitos TH1, que secretam citocinas que protegem contra a infecção viral (WAKABAYASHI et al., 2014).

A primeira estratégia da Lf de inibição a vírus é ligar-se à partícula viral, impedindo-a de aderir à célula. É o caso do vírus da hepatite C, no qual Lf se liga às proteínas E1 e E2 em seu envelope. Experimentos mostram que, nesse caso, toda a molécula de Lf, em sua conformação nativa, é necessária para que o efeito ocorra. Esse mesmo mecanismo também ocorre contra o rotavírus (SUPERTI et al., 2001). Existem outros vírus nos quais a atividade da Lf é atribuída em parte à sua ligação a algumas proteínas no envelope viral e em parte ao bloqueio de receptores celulares. É o caso do vírus do herpes, adenovírus e vírus do HIV (PIETRANTONI et al., 2003). Wong et al. (2014), demonstrou que a Lf possui uma poderosa atividade inibitória contra o vírus da imunodeficiência humana (HIV), enquanto alguns fragmentos de LF, como a lactoferricina, exercem uma ação inibitória leve na transcriptase reversa do HIV-1 e na integrasse do HIV-1. De acordo com Carthagena (2011), a LF pode interferir na transmissão do HIV-1 no nível da mucosa, bloqueando sua ligação às células epiteliais e com a transmissão das células dendríticas às células T CD4+, duas etapas cruciais na difusão do HIV da mucosa para o tecido linfóide.

Um segundo mecanismo é bloquear moléculas na superfície celular, que o vírus reconhece como receptores ou correceptores. Esses vírus normalmente utilizam moléculas comuns na membrana celular para facilitar sua invasão nas células. Essas moléculas,

incluindo os proteoglicanos heparano sulfato (HSPGs), fornecem os primeiros locais de ancoragem na superfície celular e ajudam o vírus a fazer contato primário com as células hospedeiras (BELTING, 2003). Estudo revela que a inibição mediada por LF da infecção por SARS-CoV ocorre através da localização competitiva da LF nos locais de ancoragem de SARS-CoV fornecidos pelos HSPGs. A ligação da LF a HSPGs impediu o contato preliminar entre SARS-CoV e as células hospedeiras e, assim, impediu a entrada subsequente nas células. E que a LF pode exercer suas funções de proteção contra a invasão de SARS-CoV de duas maneiras ao mesmo tempo (LANG et al., 2011).

3.3 Atividade Antifúngica

A atividade antifúngica de amplo espectro da Lf ou suas frações contra leveduras e bolores está bem documentada (SILVA et al., 2013). A atividade antifúngica, inibe o crescimento de diferentes fitopatógenos, como *Aspergillus niger* e *Trichoderma viride* (LAHOZ et al., 2008), de fungos dermatofíticos como Trichophyton mentagrophytes (FERNANDES; CARTER, 2017) e inibe a germinação de esporos e o crescimento micelial de Botrytis cinerea em um período de tempo e dose dependente (WANG et al., 2013). Entretanto, a maioria dos estudos sobre a atividade antifúngica de Lf foi realizada com espécies do gênero *Candida*, mais amplamente estudada é a sua atividade em membros das espécies de *Candida*, com *Candida tropicalis, Candida krusei e Candida albicans* exibindo o maior nível de suscetibilidade, enquanto *Candida glabrata* tem o menor (FERNANDES; CARTER, 2017), provavelmente devido ao fato de a maioria das espécies serem patógenos humanos (ACOSTA-ZALDÍVAR et al., 2016).

Em 1971, realizaram os primeiros estudos com *Candida spp*. e atribuiu o efeito antifúngico da Lf à sua capacidade de sequestrar Fe3+ (GONZÁLEZ-CHÁVEZ; ARÉVALO-GALLEGOS; RASCÓN-CRUZ, 2009). Em *Aspergillus fumigatus*, o sequestro de Fe3+ por apo-Lf mostrou-se importante para a defesa do hospedeiro (ZAREMBER et al., 2007), indicando que o sequestro de ferro pode desempenhar um papel na ação antifúngica de Lf *in vivo* (FERNANDES; CARTER, 2017). Posteriormente, observou-se que a apo-lactoferrina é capaz de eliminar *C. albicans* e *C. krusei*, alterando a permeabilidade de sua superfície celular, semelhante à forma como ocorre nas bactérias. Nesses casos, também foi observado um efeito maior ao usar a lactoferricina; portanto, acredita-se que o mecanismo de ação seja semelhante ao que ocorre nas superfícies bacterianas (RODRÍGUEZ-FRANCO; VÁZQUEZ-MORENO; RAMOS-CLAMONT MONTFORT, 2005).

O uso combinado de Lf com outras drogas antifúngicas tem sido cada vez mais estudado nos últimos anos. Quando combinado com o fluconazol, várias fontes de Lf foram observadas para aumentar significativamente a atividade inibitória e diminuir a concentração inibitória mínima (MIC) para várias espécies de *Candida*, incluindo o tipo selvagem e cepas clínicas, e biossíntese e ergosterol e mutantes resistentes ao azol (FERNANDES; CARTER, 2017; VENKATESH; RONG, 2008). Vários outros medicamentos azólicos, incluindo

itraconazol, clotrimazol e cetoconazol, bem como 5-fluorocitosina, demonstraram funcionar sinergicamente com Lf em *C. albicans*. As drogas de polieno anfotericina B e nistatina não exibiram interações com bLf quando testadas em espécies de *Candida* embora anfotericina B e bLf tenham sido encontrados para agir sinergicamente em C*ryptococcus neoformans, Cryptococcus gattii* e *S. cerevisiae* (FERNANDES; CARTER, 2017).

3.4 Atividade Antiparasitária

Uma compreensão clara das atividades antimicrobianas de Lf tem sido difícil de ser alcançada porque os mecanismos de ação de Lf e os nichos ecológicos de micróbios geralmente diferem de um organismo para outro. Os mecanismos moleculares da atividade antiparasitária de Lf são ainda mais complexos (GARCÍA-MONTOYA et al., 2012). A maioria dos estudos sobre a atividade antiparasitária de Lf foi realizada *in vitro*, analisando associações moleculares na presença ou ausência de Fe3+. Esta atividade também foi demonstrada usando peptídeos derivados da molécula completa (GONZÁLEZ-CHÁVEZ; ARÉVALO-GALLEGOS; RASCÓN-CRUZ, 2009).

A apo-Lf é a proteína do leite com o maior efeito amebicida contra *E. histolytica in vitro*, pois pode ligar os lipídios na membrana do trofozoíto causando ruptura da membrana e danos ao parasita (GARCÍA-MONTOYA et al., 2012). O estudo realizado por López-Soto et al., (2010) observaram que a cepa patogênica *E. histolytica* HM1: IMSS foi suscetível à quimera Lf em curtos tempos de incubação (3 h), enquanto o parasita mostrou sensibilidade moderada à LFcina17-30 e LFampina265-284, atingindo apenas a morte de amebas após tempos de incubação prolongados.

Outro estudo *in vitro* mostrou que o hLF pode ligar-se ao parasita intracelular *Toxoplasma gondii*, que causa toxoplasmose e afeta humanos e animais. No entanto, LF não pode impedir que o parasita entre no hospedeiro. Seu mecanismo de ação, neste caso, é a inibição do crescimento intracelular de *T. gondii* nas células hospedeiras (GONZÁLEZ-CHÁVEZ; ARÉVALO-GALLEGOS; RASCÓN-CRUZ, 2009). O estudo mostrou que a bLF se ligou aos componentes de *T. brucei* e que o hidrolisado de bLF interrompeu os locais responsáveis pela ligação às proteínas do parasita, causando privação de Fe3+ (TANAKA et al., 2004).

O efeito da Lf nos hemoparasitas *Babesis caballi* e *Babesia equi* depende se Lf está ou não ligado a Fe3+. Verificou-se que *B. caballi* foi significativamente suprimido por apo-Lf, mas não foi inibido pelos outros tipos de Lf, enquanto nenhum dos tipos de Lf teve um efeito inibitório contra *B. equi* (IKADAI et al., 2005).

3.5 Atividade Anti-Inflamatória e Imunomoduladora

A Lf exibe propriedades imunológicas que influenciam as imunidades inatas e adquiridas (LEGRAND et al., 2006). Sua relação com o sistema imunológico é evidente pelo fato de que pessoas com deficiência de Lf congênita ou adquirida têm infecções recorrentes (GARCÍA-MONTOYA et al., 2012). A Lf pode modular a expressão específica e

não específica de proteínas antimicrobianas, receptores de reconhecimento de padrões e proteínas relacionadas ao movimento de linfócitos (YAMAUCHI et al., 2006). O papel que a Lf desempenha na regulação das respostas imunes inatas confirma sua importância como um mecanismo de defesa de primeira linha do hospedeiro contra patógenos invasores, modulando a inflamação aguda e crônica (GARCÍA-MONTOYA et al., 2012). Além de induzir a imunidade sistêmica, a Lf pode promover a imunidade da pele e inibir como respostas alérgicas. Ele induz o sistema imunológico contra alérgenos da pele, causando inibição dependente da dose de migração de células de Langerhans e o acúmulo de células dendríticas nos linfonodos (VAN DER STRATE et al., 2001).

A carga positiva da Lf permite que ela se ligue a moléculas carregadas negativamente na superfície de várias células do sistema imunológico e foi sugerido que esta associação pode desencadear vias de sinalização que levam a respostas celulares, como ativação, diferenciação e proliferação. A Lf é transportada para o núcleo, onde pode se ligar ao DNA e ativar diferentes vias de sinalização. A Lf é secretada para o meio, onde apresenta atividade anti-inflamatória por meio da inibição de citocinas pró-inflamatórias, como interferon-gama, fator de necrose tumoral alfa e interleucina (IL) -1, IL-2 e IL -6. A nível celular, a Lf aumenta o número de células natural killer (NK), aumenta o recrutamento de células polimorfonucleares no sangue, induz fagocitose e pode modular o processo mielopoiético (GONZÁLEZ-CHÁVEZ; ARÉVALO-GALLEGOS; RASCÓN-CRUZ, 2009).

Os trabalhos com modelos de infecção *in vitro* e *in vivo* mostram que bLf exibe efeitos moduladores para cima e para baixo no perfil de citocinas Th1 pró-inflamatórias. O papel de bLf na resolução de infecções por meio da modulação de mediadores de inflamação foi documentado em modelos de infecção causada por várias cepas de bactérias enteropatogênicas e parasitas (DRAGO-SERRANO et al., 2017). Além disso, verificou-se que a Lf promove o desenvolvimento de Bifidobacterium, um dos principais gêneros de bactérias da flora do cólon usado como probióticos, de forma independente do nível de saturação de ferro de Lf (WAKABAYASHI et al., 2014). Acredita-se que esse efeito ajude a manter a homeostase intestinal.

A bLf também exerce sua atividade anti-inflamatória em macrófagos inflamados por LPS. Macrófagos humanos, responsivos ao tratamento com LPS, expressam positivamente IL-6, que é significativamente inibida por bLf, o que reduz a inflamação patológica e o dano celular, à semelhança do que foi observado em células epiteliais invadidas por bactérias intracelulares (ROSA et al., 2017).

3.6 Atividade Anticarcinogênica da Lactoferrina

A Lf exerce atividade antineoplásica por diferentes mecanismos de ação de acordo com o tipo de câncer, incluindo: alteração da membrana celular, indução de apoptose, parada do ciclo celular, imunomodulação celular, ação antiangiogênica, inibição de metástases e até necrose celular. No entanto, as bases moleculares da maioria desses

mecanismos são mal compreendidas e requerem pesquisas mais aprofundadas (ZHANG et al., 2014).

A Lf demonstrou um potencial terapêutico notável no tratamento do câncer. Estudos demonstraram que a Lf e seus peptídeos possuem efeito inibitório contra linhas de células de câncer de pulmão (A549), gástrico (AGS), intestinal (HT-29) e de mama (MDA-MB-231, MCF-7) (AMIRI; MORADIAN; RAFIEI, 2015) língua, esôfago, fígado e colorretal (HEGAZY et al., 2019). Enquanto o tratamento com Lf foi considerado eficiente na inibição do crescimento, metástase e tumor associado angiogênese (ZHANG; LIMA; RODRIGUES, 2014), bem como no reforço da quimioterapia (SUN et al., 2012).

Estudos mostram que a bLf inibiu a expressão de survivin (uma proteína aumenta a taxa de sobrevivência de células cancerosas) e modulou a apoptose de células cancerosas *in vitro* e *in vivo* (GIBBONS; KANWAR; KANWAR, 2015; KANWAR et al., 2015).

4 I CONCLUSÃO

Conforme descrito a Lf apresenta um amplo espectro de funções, vários trabalhos abordam os efeitos benéficos Da Lf no tratamento de várias doenças infecciosas causadas por bactérias, fungos, protozoários e vírus em animais e humanos. Apesar da extensa literatura sobre as multifunções biológicas da lactoferrina, muitas pesquisas e experimentos precisam ser realizados para estudar as interações moleculares desta proteína com os elementos reguladores e obter uma melhor compreensão de sua atividade.

REFERÊNCIAS

POPPI, F. A. et al. **Soro de leite e suas proteínas: Composição e Atividade Funcional.** Journal of Health Sciences, v. 12, n. 2, p. 31–38, 2010.

ACOSTA-ZALDÍVAR, M. et al**. Human lactoferrin triggers a mitochondrial- and caspase-dependent regulated cell death in Saccharomyces cerevisiae**. Apoptosis, v. 21, n. 2, p. 163–173, 2016.

AMIRI, F.; MORADIAN, F.; RAFIEI, A. **Anticancer effect of lactoferrin on Gastric Cancer Cell Line AGS**. Research in Molecular Medicine, v. 3, n. 2, p. 11–16, 2015.

AMMENDOLIA, M. G. et al. **Bovine lactoferrin inhibits echovirus endocytic pathway by interacting with viral structural polypeptides**. Antiviral Research, v. 73, n. 3, p. 151–160, 2007.

ANDERSEN, J. H. et al. **Lactoferrin and cyclic lactoferricin inhibit the entry of human cytomegalovirus into human fibroblasts**. Antiviral Research, v. 51, n. 2, p. 141–149, 2001.

BAKER, E. N.; BAKER, H. M. **Molecular structure, binding properties and dynamics of lactoferrin**. Cellular and Molecular Life Sciences, v. 62, n. 22, p. 2531–2539, 2005.

BELTING, M. **Heparan sulfate proteoglycan as a plasma membrane carrier**. Trends in Biochemical Sciences, v. 28, n. 3, p. 145–151, 2003.

CARTHAGENA, L. **Modulation of HIV Binding to Epithelial Cells and HIV Transfer from Immature Dendritic Cells to CD4 T Lymphocytes by Human Lactoferrin and its Major Exposed LF-33 Peptide**. The Open Virology Journal, v. 5, n. 1, p. 27–34, 2011.

DRAGO SERRANO, M. E. **Antibacterial activities of lactoferrin**. Enfermedades Infecciosas y Microbiologia, v. 26, n. 2, p. 58–63, 2006.

DRAGO-SERRANO, M. E. et al. **Lactoferrin: Balancing ups and downs of inflammation due to microbial infections**. International Journal of Molecular Sciences, v. 18, n. 3, 2017.

DROBNI, P.; NÄSLUND, J.; EVANDER, M. **Lactoferrin inhibits human papillomavirus binding and uptake in vitro**. Antiviral Research, v. 64, n. 1, p. 63–68, 2004.

DZITKO, K. et al. **Toxoplasma gondii: Inhibition of the intracellular growth by human lactoferrin.** Polish Journal of Microbiology, v. 56, n. 1, p. 25–32, 2007.

ELNAZ, A. et al. **Expression of a Recombinant Therapeutic Protein , Lactoferrin , in PichiaPink TM** : a Powerful Antimicrobial Protein. v. 8, n. 1, p. 471–478, 2016.

FERNANDES, K. E.; CARTER, D. A. **The antifungal activity of lactoferrin and its derived peptides: Mechanisms of action and synergy with drugs against fungal pathogens**. Frontiers in Microbiology, v. 8, n. JAN, p. 1–10, 2017.

GARCÍA-MONTOYA, I. A. et al. **Lactoferrin a multiple bioactive protein: An overview**. Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects, v. 1820, n. 3, p. 226–236, 2012.

GIANSANTI, F. et al. Lactoferrin from milk: **Nutraceutical and pharmacological properties**. Pharmaceuticals, v. 9, n. 4, p. 1–15, 2016.

GIBBONS, J. A.; KANWAR, J. R.; KANWAR, R. K. **Iron-free and iron-saturated bovine lactoferrin inhibit survivin expression and differentially modulate apoptosis in breast cancer.** BMC Cancer, v. 15, n. 1, p. 1–16, 2015.

GONZÁLEZ- CHÁVEZ, S. A.; ARÉVALO-GALLEGOS, S.; RASCÓN-CRUZ, Q. **Lactoferrin: structure, function and applications**. International Journal of Antimicrobial Agents, v. 33, n. 4, p. 301.e1-301.e8, 2009.

JENSSEN, H.; HANCOCK, R. E. W. **Antimicrobial properties of lactoferrin**. Biochimie, v. 91, n. 1, p. 19–29, 2009.

HEGAZY, R. R. et al. **Regulation of PKB/Akt-pathway in the chemopreventive effect of lactoferrin against diethylnitrosamine-induced hepatocarcinogenesis in rats.** Pharmacological Reports, v. 71, n. 5, p. 879–891, 2019.

HENDRIXSON, D. R. et al. **Human milk lactoferrin is a serine protease that cleaves Haemophilus surface proteins at arginine-rich sites**. Molecular Microbiology, v. 47, n. 3, p. 607–617, 2003.

IKADAI, H. et al. **Short report: Inhibitory effect of lactoferrin on in vitro growth of Babesia caballi**. American Journal of Tropical Medicine and Hygiene, v. 73, n. 4, p. 710–712, 2005.

JENSSEN, H.; HANCOCK, R. E. W. **Antimicrobial properties of lactoferrin**. Biochimie, v. 91, n. 1, p. 19–29, 2009.

KARAV, S. et al. **Studying lactoferrin N-glycosylation**. International Journal of Molecular Sciences, v. 18, n. 4, p. 1–14, 2017.

LAHOZ, E. et al. **Fungistatic activity of iron-free bovin lactoferrin against several fungal plant pathogens and antagonists**. Natural Product Research, v. 22, n. 11, p. 955–961, 2008.

LANG, J. et al. **Inhibition of SARS pseudovirus cell entry by lactoferrin binding to heparan sulfate proteoglycans**. PLoS ONE, v. 6, n. 8, 2011.

LEGRAND, D. et al. **Interactions of lactoferrin with cells involved in immune function.** Biochemistry and Cell Biology, v. 84, n. 3, p. 282–290, 2006a.

LEGRAND, D. et al. **Lactoferrin structure and functions**. Advances in Experimental Medicine and Biology, v. 606, p. 163–194, 2008.

LONGHI, G. et al. **Lactoferrin inhibits early steps of human BK polyomavirus infection**. Antiviral Research, v. 72, n. 2, p. 145–152, 2006.

MARCHETTI, M. et al. **Inhibition of herpes simplex virus infection by lactoferrin is dependent on interference with the virus binding to glycosaminoglycans**. Virology, v. 318, n. 1, p. 405–413, 2004.

MORENO-EXPÓSITO, L. et al. **Multifunctional capacity and therapeutic potential of lactoferrin.** Life Sciences, v. 195, n. November 2017, p. 61–64, 2018.

POPPI, F. A. et al. Soro **de leite e suas proteínas: Composição e Atividade Funcional.** Journal of Health Sciences, v. 12, n. 2, p. 31–38, 2010.

PIETRANTONI, A. et al. **Bovine Lactoferrin Inhibits Adenovirus Infection by Interacting with Viral Structural Polypeptides Bovine Lactoferrin Inhibits Adenovirus Infection by Interacting with Viral Structural Polypeptides**. Antimicrobial agents and chemotherapy, v. 47, n. 8, p. 2688–2691, 2003.

RAMOS-CLAMONT, G. et al. **Actividad antibacteriana de lactoferrina bovina y lactoferrina porcina sobre escherichia coli k88+.** Revista Cientifica de la Facultad de Ciencias Veterinarias de la Universidad del Zulia, v. 20, n. 5, p. 473–479, 2010.

REBOUILLAT, S.; ORTEGA-REQUENA, S. **Potential Applications of Milk Fractions and Valorization of Dairy By-Products: A Review of the State-of-the-Art Available Data, Outlining the Innovation Potential from a Bigger Data Standpoint.** Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, v. 06, n. 03, p. 176–203, 2015.

RIPOLLES, D. et al. **Antibacterial activity of bovine milk lactoferrin and its hydrolysates prepared with pepsin, chymosin and microbial rennet against foodborne pathogen Listeria monocytogenes**. International Dairy Journal, v. 45, p. 15–22, 2015.

RODRÍGUEZ-FRANCO, D. A.; VÁZQUEZ-MORENO, L.; RAMOS-CLAMONT MONTFORT, G. **Actividad antimicrobiana de la lactoferrina: Mecanismos y aplicaciones clínicas potenciales**. Revista Latinoamericana de Microbiologia, v. 47, n. 3–4, p. 102–111, 2005.

ROSA, L. et al. Lactoferrin: **A natural glycoprotein involved in iron and inflammatory homeostasis.** International Journal of Molecular Sciences, v. 18, n. 9, 2017.

SHAHRIAR, F.; GORDON, J. R.; SIMKO, E. **Identification of lipopolysaccharide-binding proteins in porcine milk.** Canadian Journal of Veterinary Research, v. 70, n. 4, p. 243–250, 2006.

SILVA, T. et al. **Structural diversity and mode of action on lipid membranes of three lactoferrin candidacidal peptides**. Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes, v. 1828, n. 5, p. 1329–1339, 2013.

SUN, X. et al. **"Iron-saturated" bovine lactoferrin improves the chemotherapeutic effects of tamoxifen in the treatment of basal-like breast cancer in mice**. BMC Cancer, v. 12, p. 1–12, 2012.

SUPERTI, F. et al. **Involvement of bovine lactoferrin metal saturation, sialic acid and protein fragments in the inhibition of rotavirus infection**. Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects, v. 1528, n. 2–3, p. 107–115, 2001.

TANAKA, T. et al. **The detection of bovine lactoferrin binding protein on Trypanosoma brucei**. Journal of Veterinary Medical Science, v. 66, n. 6, p. 619–625, 2004.

VAN DER STRATE, B. W. A. et al. **Antiviral activities of lactoferrin**. Antiviral Research, v. 52, n. 3, p. 225–239, 2001.

WAARTS, B. L. et al. **Antiviral activity of human lactoferrin: Inhibition of alphavirus interaction with heparan sulfate**. Virology, v. 333, n. 2, p. 284–292, 2005.

WAKABAYASHI, H. et al. **Lactoferrin for prevention of common viral infections**. Journal of Infection and Chemotherapy, 2014.

WANG, J. et al. **Inhibitory effect of lactoferrin against gray mould on tomato plants caused by Botrytis cinerea and possible mechanisms of action**. International Journal of Food Microbiology, v. 161, n. 3, p. 151–157, 2013.

WONG, J. H. et al. **A study of effects of peptide fragments of bovine and human lactoferrins on activities of three key HIV-1 enzymes**. Peptides, v. 62, p. 183–188, 2014.

YAMAUCHI, K. et al. **Bovine lactoferrin: Benefits and mechanism of action against infections.** Biochemistry and Cell Biology, v. 84, n. 3, p. 291–296, 2006.

ZAREMBER, K. A. et al. **Human Polymorphonuclear Leukocytes Inhibit Aspergillus fumigatus Conidial Growth by Lactoferrin-Mediated Iron Depletion**. The Journal of Immunology, v. 178, n. 10, p. 6367–6373, 2007.

ZHANG, Y. et al. **Effect of indomethacin and lactoferrin on human tenocyte proliferation and collagen formation in vitro**. Biochemical and Biophysical Research Communications, v. 454, n. 2, p. 301–307, 2014.

ZHANG, Y.; LIMA, C. F.; RODRIGUES, L. R. **Anticancer effects of lactoferrin: Underlying mechanisms and future trends in cancer therapy**. Nutrition Reviews, v. 72, n. 12, p. 763–773, 2014.

CAPÍTULO 18

NANOFLUIDOS DE SULFETO DE COBRE

Data de aceite: 01/06/2021

Caio Carvalho dos Santos
Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) Araraquara –SP, Brasil.
ORCID 0000-0002-2948-1480

Wesley Renato Viali
Instituto Federal de Educação Goiano Ciência e tecnologia
ORCID 0000-0001-5128-3280

Eloiza da Silva Nunes Viali
Instituto Federal de Educação Goiano Ciência e tecnologia
ORCID 0000-0001-7959-5972

Miguel Jafelicci Júnior
Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) Araraquara –SP, Brasil.
ORCID 0000-0003-2574-9926

Rodrigo Fernando Costa Marques
Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides, Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), Araraquara –SP, Brasil.
Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados, CEMPEQC, Instituto de Química Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), Araraquara –SP, Brasil.
ORCID 0000-0003-0195-3885

RESUMO: Os avanços recentes nas áreas de ciências e de nanotecnologia tem possibilitado um salto em diversos setores industriais impulsionando, a busca por novos materiais com propriedades físicas e químicas eficientes, para suprir os novos desafios. Nos setores industriais e tecnológicos esses avanços têm permitido a compactação e integração de sistemas, buscando o aumento de desempenho e miniaturização dos mesmos. O desenvolvimento de sistemas e dispositivos menores integrados e mais eficientes em contrapartida acaba gerando altos fluxos de calor em pequenas áreas, que impactam de maneira negativa na performance e tempo de vida dos dispositivos. Um grande desafio nesses setores é promover maneiras eficientes de refrigeração de dispositivos miniaturizados. A alternativa viável tem sido a busca por modos de aumentar a condutividade térmica (k) de sistemas trocadores de calor, através do emprego de nanofluidos. A dispersão coloidal formada em um nanofluido tem mostrado ser capaz de promover um grande aumento na capacidade de refrigeração dos sistemas trocadores de calor. Um grande desafio relacionado ao uso de nanofluidos se dá em relação a estabilidade coloidal destes sistemas que necessitam permanecer estáveis por longos períodos em condições drásticas de variação de temperatura. Para isso deve-se impedir as tendências naturais de aglomeração e agregação dos nanomateriais dispersos no coloide. Neste trabalho serão abordados os

resultados referentes a produção de nanofluidos aquosos a base de nanopartículas de sulfeto de cobre. Os nanofluidos relatados apresentam uma maior condutividade térmica comparado com o fluido base, além de sua baixa toxicidade quando comparado a fluidos orgânicos. Aqui relatamos a obtenção de dois nanofluidos com diferentes agentes de superfície que permitiram a obtenção de nanofluidos com excelente condutividade térmica, além disso um dos revestimentos (ácido tioglicólico) permitiu a obtenção de um nanofluido com alta estabilidade química e coloidal na qual o nanofluido apresentou estabilidade por mais de 900 dias.
PALAVRAS - CHAVE: Nanofluidos, condutividade térmica, Fluidos complexos e sulfeto de cobre.

COPPER SULFIDE NANOFLUIDS

ABSTRACT: Recent advances in science and nanotechnology have enabled a leap in several industrial sectors, boosting the search for new materials with efficient physical and chemical properties to meet the new challenges. In the industrial and technological sectors, these advances have allowed the compaction and integration of systems to increase their performance and miniaturization. The development of smaller integrated and more efficient systems and devices, on the other hand, ends up generating high heat flows in small areas, which negatively impacts the performance and lifetime of the devices. A significant challenge in these sectors is to promote efficient ways of cooling miniaturized devices. The viable alternative has been the search for ways to increase the thermal conductivity (k) of heat exchanger systems through nanofluids. The colloidal dispersion formed in a nanofluid has been shown to be able to promote a significant increase in the cooling capacity of the heat exchanger systems. A significant challenge related to nanofluids' use is related to these systems' colloidal stability, which needs to remain stable for long periods under extreme temperature variation conditions. For this, natural tendencies of agglomeration and aggregation of nanomaterials dispersed in the colloid must be prevented. In this work, the results regarding the production of aqueous nanofluids based on copper sulfide nanoparticles will be discussed. The reported nanofluids have a higher thermal conductivity compared to the base fluid, in addition to their low toxicity when compared to organic fluids. Here we report obtaining two nanofluids with different surface agents that allowed the obtaining of nanofluids with excellent thermal conductivity. One of the coatings (thioglycolic acid) allowed the obtaining of a nanofluid with high chemical and colloidal stability in which the nanofluid showed stability for more than 900 days.
KEYWORDS: Nanofluids, thermal conductivity, complex fluids and copper sulfide.

INTRODUÇÃO

Os avanços nos setores industriais combinados com a tendência atual de miniaturização de dispositivos e sistemas têm sido limitados pela crescente demanda por sistemas de refrigeração eficientes (ABBAS et al., 2020; AZMI et al., 2017; MAHMUD et al., 2018). O uso de fluidos refrigerantes, nesse contexto, se destaca por proporcionar uma maior troca de calor do que o método tradicional de resfriamento por convecção forçada de

ar (BHATTAD; SARKAR; GHOSH, 2018; SARBU; SEBARCHIEVICI, 2013). No entanto, do ponto de vista comercial, o uso de fluidos refrigerantes atualmente está restrito aos fluidos clássicos, o que limita a eficiência da troca de calor devido à baixa condutividade térmica desses fluidos (ASADI et al., 2019; BHATTAD; SARKAR; GHOSH, 2018; KASAEIAN et al., 2018; NAIR; TAILOR; PAREKH, 2016)(AWAIS et al., 2021; SHARAF; TAYLOR; ABU-NADA, 2020).

Já no começo da década de 90, há quase 30 anos atrás questões relacionadas a obtenção de fluidos refrigerantes mais eficientes levou em 1993 o pesquisador Choi a introduzir uma nova classe de materiais com propriedades térmicas aprimoradas para superar a limitação dos fluidos clássicos, e ele nomeou esta nova classe de nanofluidos (NF) (KONG; SUN; BAO, 2017). Esta nova classe de materiais compósitos foi definida por dispersões coloidais estáveis de nanomateriais com um tamanho médio de inferior a 100 nm em fluidos refrigerantes tradicionais (DAS et al., 2007; DAS; CHOI, 2009; GHADIMI; SAIDUR; METSELAAR, 2011). A Figura 1 apresenta os NF a base de sulfeto de cobre sintetizados nesse trabalho com seus respectivos revestimentos de ácido tioglicólico (TGA) e ácido mercaptopropiôncio (MPA) responsáveis por melhorar a estabilidade coloidal dos nanomateriais no meio aquoso.

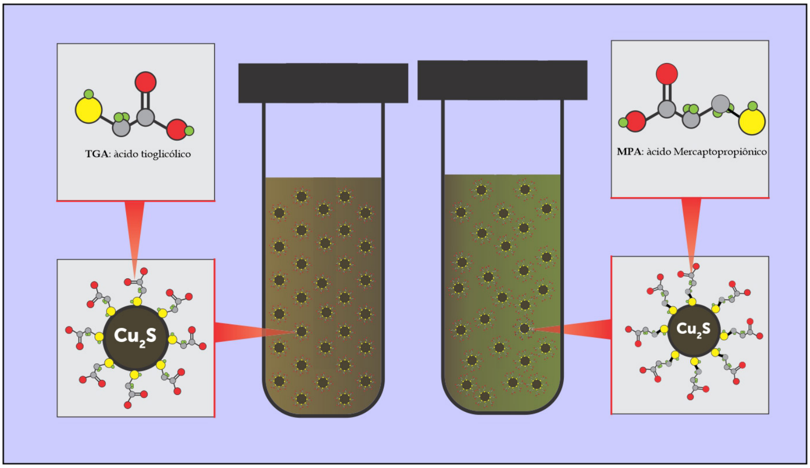


Figura 1. Fluidos de sulfeto de cobre revestidos com ácido tioglicólico (TGA) e ácido mercaptopropiônico (MPA).

Esses compósitos apresentam alta eficiência térmica e propriedades de troca de calor superiores aos fluidos tradicionais e, por isso, são promissores para a resolução do limite de refrigeração atual, que é permitir a troca de calor em altas temperaturas e em pequenas áreas.

Os principais tipos de nanofluidos estudados na literatura são materiais metálicos,

como ouro(BEICKER et al., 2018; LI et al., 2019; NEOGY; NATH; RAYCHAUDHURI, 2017), prata(FRAGELLI et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2019; OZSOY; CORUMLU, 2018), cobre(HEYHAT; IRANNEZHAD, 2018; TRINH et al., 2016; ZHANG et al., 2019), materiais não metálicos, como titânia(DAS et al., 2018; LOGESH et al., 2018), alumina(KIRUBA et al., 2018) e óxido de cobre(KARAMI et al., 2016), entre outros(SANTOS et al., 2020a); derivados de carbono, como nanotubos de carbono(SOLEIMANI et al., 2018) e grafeno(CHEN et al., 2019), materiais cerâmicos e, recentemente, sulfetos metálicos(FANG; ZHANG; ZHOU, 2018; SANTOS et al., 2017, 2020b). Além disso, diferentes fluidos têm sido estudados na literatura, sendo os fluidos mais comuns a água, o etilenoglicol e vários tipos de óleos, contudo a comparação das propriedades dos nanofluidos causadas apenas pelas variação do tipo de fluido escolhido, não são de fácil interpretação devido à complexidade do sistemas.

Nanopartículas de sulfeto de cobre(I) (Cu2S) apresentam baixa toxicidade, capacidades fotovoltaicas e pequena dureza, permitindo sua aplicação em diferentes áreas como biomédica, eletrônica, células solares e tribologia.

Além disso o método one-pot, escolhido para obtenção desses nanomateriais, para a síntese de sulfeto de cobre(I) é uma abordagem eficiente e ecologicamente correta, pois promove a funcionalização das NP durante a síntese, levando a materiais estáveis em meio aquoso, que permite seu uso como NF para aplicações em trocadores de calor.

Esta pesquisa se concentra na síntese em um único recipiente de NF aquosos à base de sulfeto de cobre(I). Os NF foram obtidos pelo método de redução química em meio orgânico seguido de dispersão em meio aquoso para atingir as propriedades desejadas do NF preparado. Este método forneceu sulfureto de cobre(I) de forma eficiente com alto rendimento e propriedades físicas adequadas, sem a necessidade de outras etapas para modificar a superfície para garantir sua dispersibilidade em água.

Neste estudo os NF obtidos apresentaram alto ganho em condutividade térmica, em baixa fração volumétrica, O NF revestido com ácido tioglicólico apresento ainda alta estabilidade coloidal em função dos ciclos de aquecimento e resfriamento e acima de 900 dias no estado estacionário diferentemente do revestido com ácido mercaptopropiônico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os solventes e reagentes químicos utilizados neste trabalho apresentaram grau analítico e foram utilizados sem qualquer purificação. Para as sínteses, argônio (Ar) foi usado como gás de purga.

A síntese de nanopartículas de sulfeto de cobre revestidas por ácido tioglicólico (TGA) ou ácido mercaptopropiônico (MPA) foram realizadas pelo método de redução química emu ma única etapa como o reportado em trabalhos anteriores (SANTOS et al., 2017, 2020b).

Brevemente os nanomateriais foram sintetizados por um método de redução química usando borohidreto de sódio (NaBH4 96% Fluka) como agente redutor (0,0066 mol), conforme descrito no Esquema 1. O precursor de cobre Nitrato de cobre (Cu(NO3)2 98% Sigma Aldrich, 0,002 mol) foi solubilizado em um solvente trietilenoglicol (C6H14O4 99% Sigma Aldrich, 20,00mL) usando purga de gás argônio comercial, e depois disso o agente de superfície ácido tioglicólico (HSCH2CO2H 98% Sigma Aldrich, 0,002 mol) ou o ácido mercaptopropiônico (HSCH2CH2CO2H 99% Sigma Aldrich, 0,002 mol) foi adicionado. O redutor foi injetado no meio reacional e a mistura foi aquecida a 140 ° C por 120 minutos com agitação magnética. As nanopartículas foram centrifugadas a 8.000 rpm e lavadas com etanol (C2H6O 99,5% Synth) e acetona (C4H8O 99,5% Synth).

Conforme as seguintes reações químicas,

$$Cu(NO_3)_2 + C_6H_{14}O_4 \rightarrow Cu(C_6H_{14}O_4)_2 + 2NO_3 \quad (1)$$

$$Cu(C_6H_{14}O_4)_2 + C_2H_4O_2S \rightarrow Cu(C_2H_4O_2S)_2 + 2C_6H_{14}O_4 \quad (2)$$

$$Cu(C_2H_4O_2S)_2 + 3BH_4 + 9C_6H_{14}O_4 \rightarrow Cu_2S + 3C_2H_4O_2S + 10{,}5H_2 + 3B(C_6H_{13}O_4)_3 + C_2H_4O_2 \quad (3)$$

$$Cu(C_6H_{14}O_4)_2 + C_3H_6O_2S \rightarrow Cu(C_3H_6O_2S)_2 + 2C_6H_{14}O_4 \quad (4)$$

$$Cu(C_3H_6O_2S)_2 + 3BH_4 + 9C_6H_{14}O_4 \rightarrow Cu_2S + 3C_2H_4O_2S + 10{,}5H_2 + 3B(C_6H_{13}O_4)_3 + C_3H_6O_2 \quad (5)$$

sendo as equações de (1) a (3) representam a obtenção das nanopartículas de sulfeto de cobre(I) revestidas com TGA e as equações (1), (4) e (5) para as nanopartículas revestidas com MPA. O esquema experimental é apresentado na Figura 2.

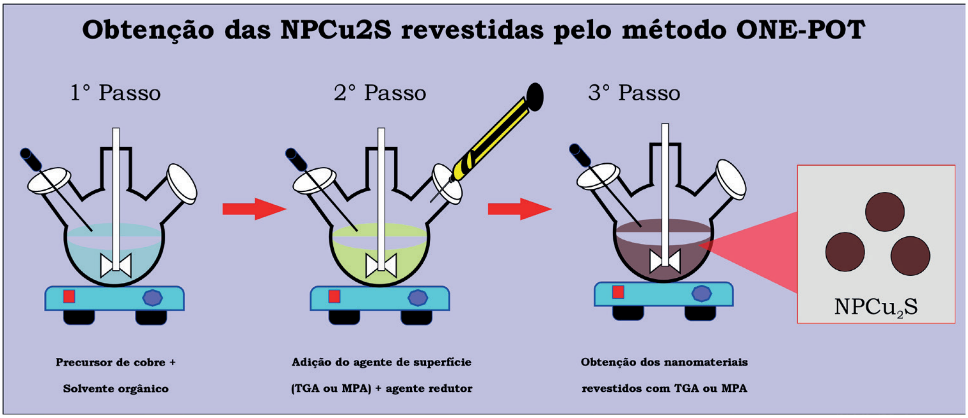


Figura 2. Representação das etapas experimentais para a obtenção das nanopartículas de Cu2S revestidas com TGA ou MPA pelo método de one-pot. (Adaptado de (SANTOS et al., 2020b))

Obtenção dos NF

Os NF foram preparados pelo método de duas etapas. Na qual após a obtenção dos nanomateriais estes foram purificados para serem dispersos no fluido base escolhido (água). Essa metodologia permite a produção em larga escala de nanofluidos com menores custos. As NPCu$_{(2-x)}$S previamente sintetizados foram dispersos em água deionizada até a fração volumétrica desejada usando agitação mecânica com baixas rotações por minute. Após a dispersão dos nanomateriais o pH de todas as amostras foi ajustado para pH 10.

Caracterização de NPCu$_{(2-x)}$S

As amostras foram dispersas em isopropanol e suspensas em banho de ultrassom. Duas gotas foram adicionadas sobre o substrato de silício. A morfologia das amostras foi determinada através de um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 7500F, localizado no Instituto de Química de Araraquara.

Caracterização de NF

A fração volumétrica dos NF produzidos foram quantificadas por absorção atômica de chama, foi realizada através da análise quantitativa de cobre presente nos NF utilizando um espectrômetro de chamas modelo ContrAA 300 Analytic Jena utilizando como comburente acetileno. Para calibração foi realizado uma curva de calibração utilizando reagente padrão de cloreto de cobre.

A condutividade térmica dos NF produzidos foi caracterizada pelo método do fio quente (LI et al., 2006; SANTOS et al., 2017) com uma sonda Hukseflux modelo TP-08 calibrada com glicerina em todas as temperaturas analisadas. Seguindo o protocolo descrito (SANTOS et al., 2017) anteriormente, no qual foi relatado o método e a incerteza associada à medição, resumidamente, um banho de resfriamento foi utilizado para o equilíbrio da temperatura. As medidas foram feitas em triplicata para cada temperatura na faixa de 283 a 333 K.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Entre os NF que foram obtidos, alguns mostraram baixa estabilidade coloidal após a dispersão em água deionizada e por isso os materiais foram descartados. A Figura 3 apresenta exemplo de dois nanofluidos sintetizados com revestimento de TGA com estabilidade coloidal apreciável e sem estabilidade coloidal.



Figura 3. Fotografia de nanofluidos aquosos de $Cu_{(2-x)}S$ revestidos com TGA que apresentaram estabilidade coloidal (superior a 24 horas) a esquerda e baixa estabilidade coloidal (inferior a1 hora) a direita.

A Figura 4 mostra as fotomicrografias de SEM dos nanomateriais sintetizados em diferentes solventes para entender a influência destes na morfologia dos nanomateriais obtidos.

A mudança do solvente acarretou na mudança da morfologia dos nanomateriais, foram observados aglomerados, constituídos por partículas menores, a heterogeneidade de dos agregados pode ser atribuída à alta energia de agregação superficial das nanopartículas(ZHANG et al., 2009), com base nas micrografias da amostra e na estabilidade inicial dos fluidos e se estabeleceu como melhor solvente para síntese o Trietilenoglicol devido à formação de fluidos mais estáveis e que a fração ideal de agente de superfície e cobre é de 1:1 em mol.

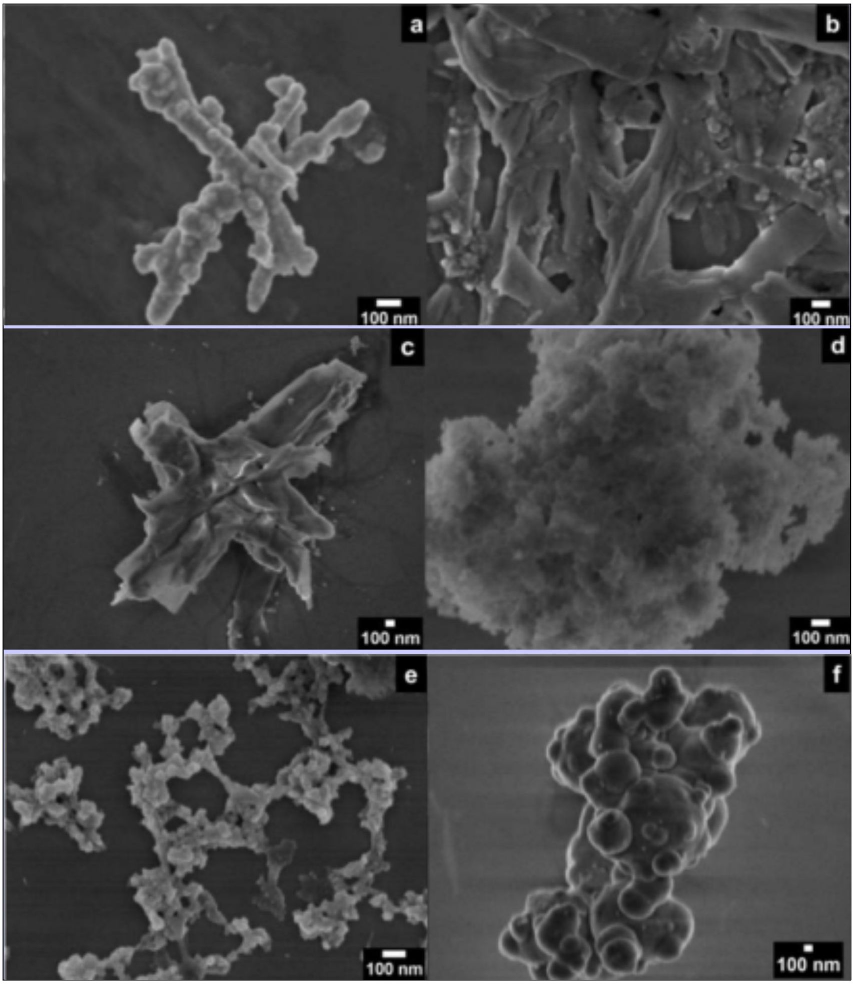


Figura 3. Micrografias (SEM) das amostras; a) Etilenoglicol (EG) b) Dietilenoglicol (DEG) c) Tetraetilenoglicol (TTEG) d) Trietilenoglicol (TEG) e) TEG com menor quantidade de TGA (1:1) f) Água.

Observou-se que em água as nanopartículas formaram grandes aglomerados constituídos de esferas menores, contudo a estabilidade do nanofluido sintetizado em água foi a pior e por esse motivo não foi mais realizada sínteses no solvente aquoso, já as nanopartículas sintetizadas nos solventes glicólicos se mostram mais estáveis, quanto a morfologia destas observa-se que o solvente de menor massa molar (EG) levou a formação de aglomerados de esferas e placas, com o aumento da massa molar (DEG e TTEG) o mecanismo da reação leva a formação de nanoplacas e nanoagulhas. O TEG levou a formação de aglomerados que lembram as "nanoflores" quando sintetizado com excesso de TGA e aglomerados esféricos quando na fração molar ideal (1:1) (LI; LIU; LIU, 2011).

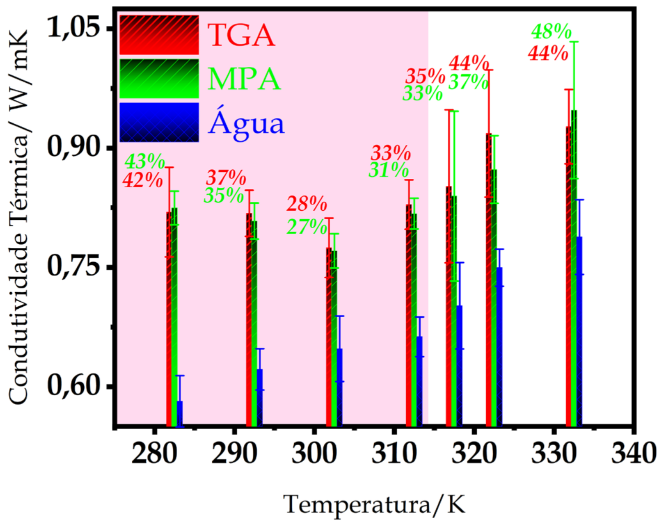


Figura 4. Histogramas da condutividade térmica em função da temperatura para os nanofluidos TGA (φ = 0,06%) e MPA (φ = 0,05%), e a água usada como fluido base, as porcentagens indicam os ganhos aumentos médios em relação ao observado para a água, destaque para a região rosa (283 e 313 K) na qual os valores de desvio padrão das amostras são menores o que pode indicar uma menor contribuição de influências de convecção térmica durante as medidas. (Adaptado de SANTOS et al., 2020a e SANTOS et al., 2020b)

Os histogramas mostram que a adição das nanopartículas ao fluido base gera um grande aumento da condutividade térmica, o que possibilita o nanofluido formado um alto desempenho na troca de calor (ABBAS et al., 2020)(FRAGELLI et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2019). Com o aumento da temperatura as medidas começam a sofrer flutuações possivelmente devido a outras trocas térmicas tais como convecção térmica, acima de 313 K, contudo observa-se que para todas as amostras em toda a faixa de temperatura analisado o ganho térmico foi superior a 25% o que demonstra o grande potencial do uso desses compósitos como trocadores de calor.

Por fim cabe destacar que embora a grande semelhança entre os NF obtidos funcionalizados com TGA e MPA, foi observado que apenas os fluidos funcionalizados com TGA apresentaram estabilidade coloidal apreciável (900 dias em estado estacionário), enquanto que os NF obtidos com MPA desestabilizavam alguns dias após o prepare.

CONCLUSÕES

Nesse estudo foram propostos dois novos NF aquosos sintetizados pelo método de dois passos utilizando nanopartículas de sulfeto de cobre ($Cu_{(2-x)}S$) revestidos com moléculas de TGA ou MPA previamente obtidas pelo método de redução química one-pot. Os dois NF apresentaram ganhos semelhantes na condutividade térmica, contudo apenas

o NF revestido com TGA apresentou estabilidade coloidal apreciável em função do tempo. O NF revestido com TGA mostrou-se promissor para uso comercial, visto que apresentou um aumento médio de 38% na condutividade térmica em uma fração volumétrica baixa (ϕ = 0,06%). Além disso este NF apresenta excelente estabilidade coloidal em função do tempo, mesmo após 900 dias.

RECONHECIMENTO

Gostaríamos de agradecer a todas as agências de fomento que possibilitaram o desenvolvimento do presente trabalho Capes, CNPq, Finep e Fapesp.

REFERÊNCIAS

ABBAS, F. et al. Nanofluid: Potential evaluation in automotive radiator. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 112014, 2020.

ASADI, A. et al. Recent advances in preparation methods and thermophysical properties of oil-based nanofluids A state-of-the-art review. **Powder Technology**, v. 352, p. 209–226, 2019.

AWAIS, M. et al. Heat transfer and pressure drop performance of Nanofluid: A state-of- the-art review. **International Journal of Thermofluids**, v. 9, p. 100065, 2021.

AZMI, W. H. et al. Potential of nanorefrigerant and nanolubricant on energy saving in refrigeration system – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, n. December 2015, p. 415–428, 2017.

BEICKER, C. L. L. et al. Solar Energy Materials and Solar Cells Experimental study of photothermal conversion using gold / water and MWCNT / water nano fl uids. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 188, n. May, p. 51–65, 2018.

BHATTAD, A.; SARKAR, J.; GHOSH, P. Improving the performance of refrigeration systems by using nanofluids: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. July, p. 3656–3669, 2018.

CHEN, P. et al. International Journal of Thermal Sciences Evaporation behavior of PEGylated graphene oxide nano fl uid droplets on heated substrate. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 135, n. May 2018, p. 445–458, 2019.

DAS, P. K. et al. Stability and thermophysical measurements of TiO2 (anatase) nanofluids with different surfactants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 98–107, 2018.

DAS, S. K. et al. **NANOFLUIDS Science**. [s.l.] Wiley 2007, 2007.

DAS, S. K.; CHOI, S. U. S. A Review of Heat Transfer in Nanofluids SARIT. **ADVANCES IN HEAT TRANSFER VOL. 41**, v. 41, 2009.

FANG, J.; ZHANG, P.; ZHOU, G. Hydrothermal synthesis of highly stable copper sulfide nanorods for efficient photo-thermal conversion. **Materials Letters**, v. 217, p. 71–74, 2018.

FRAGELLI, R. L. et al. Refrigeration capacity of silver nanofluids under electrohydrodynamic effect oriented to heat removal in machining process. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 96, p. 11–19, 2018.

GHADIMI, A.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H. S. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 17–18, p. 4051–4068, ago. 2011.

HEYHAT, M. M.; IRANNEZHAD, A. Experimental investigation on the competition between enhancement of electrical and thermal conductivities in water-based nanofluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 169–175, 2018.

KARAMI, M. et al. Thermo-optical properties of copper oxide nanofluids for direct absorption of solar radiation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 144, p. 136–142, 2016.

KASAEIAN, A. et al. Applications of eco-friendly refrigerants and nanorefrigerants : A review. v. 96, n. December 2016, p. 91–99, 2018.

KIRUBA, R. et al. Stability and rheological properties of hybrid γ-Al2O3 nanofluids with cationic polyelectrolyte additives. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 63–71, 2018.

KONG, L.; SUN, J.; BAO, Y. Preparation, characterization and tribological mechanism of nanofluid. **RSC Advances Open**, v. 7, p. 12599–12609, 2017.

LI, D. et al. Stability properties of water-based gold and silver nanofluids stabilized by cationic gemini surfactants. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 97, p. 458–465, 2019.

LI, G.; LIU, M.; LIU, H. Controlled synthesis of porous flowerlike Cu2S microspheres with nanosheet-assembly. **CrystEngComm**, v. 13, n. 17, p. 5337–5341, 2011.

LI, M. et al. Elastin Blends for Tissue Engineering Scaffolds. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 79, n. 4, p. 963–73, 2006.

LOGESH, K. et al. Impact of water-based TiO2 nanofluid on heat transfer under transition flow. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 9, p. 20544–20548, 2018.

MAHMUD, K. et al. Computational tools for design , analysis , and management of residential energy systems. **Applied Energy**, v. 221, n. February, p. 535–556, 2018.

NAIR, V.; TAILOR, P. R.; PAREKH, A. D. Nanorefrigerants : - A comprehensive review on its past , present and future . **International Journal of Refrigeration**, 2016.

NEOGY, R. K.; NATH, R.; RAYCHAUDHURI, A. K. Thermal transport enhancement in gold nanofluid containing network like structure. **Materials Chemistry and Physics**, v. 186, p. 478–483, 2017.

OLIVEIRA, L. R. DE et al. Experimental study on the thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol-based nanofluid containing diamond-silver hybrid material. **Diamond & Related Materials**, v. 96, p. 216–230, 2019.

OZSOY, A.; CORUMLU, V. Thermal performance of a thermosyphon heat pipe evacuated tube solar collector using silver-water nanofluid for commercial applications. **Renewable Energy**, v. 122, p. 26–34, 2018.

SANTOS, C. C. DOS et al. Aqueous Nanofluids Based on Copper MPA : Synthesis and Characterization. **Materials Research**, v. 20, p. 104–110, 2017.

SANTOS, C. C. DOS et al. Colloidal stability study of Fe3O4 - based nanofluids in water and ethylene glycol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 0123456789, 2020a.

SANTOS, C. C. DOS et al. Aqueous Nanofluids based on Thioglycolic acid-coated copper sulfide nanoparticles for heat-exchange applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 313, p. 113391, 2020b.

SARBU, I.; SEBARCHIEVICI, C. Review of solar refrigeration and cooling systems. **Energy & Buildings**, v. 67, p. 286–297, 2013.

SHARAF, O. Z.; TAYLOR, R. A.; ABU-NADA, E. On the colloidal and chemical stability of solar nanofluids: From nanoscale interactions to recent advances. **Physics Reports**, v. 867, p. 1–84, 2020.

SOLEIMANI, H. et al. Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding. **Results in Physics**, v. 9, p. 39–48, 2018.

TRINH, P. VAN et al. Enhanced thermal conductivity of nano fl uid-based ethylene glycol containing Cu nanoparticles decorated on a Gr – MWCNT hybrid material †. **RSC Advances**, v. 7, p. 318–326, 2016.

ZHANG, H. X. et al. Facile fabrication of ultrafine copper nanoparticles in organic solvent. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 7, p. 705–708, 2009.

ZHANG, L. et al. Thermal enhancement and shape stabilization of a phase-change energy-storage material via copper nanowire aerogel. 2019.

CAPÍTULO 19

NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO ($Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$) OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Data de aceite: 01/06/2021

Isabela Marcondelli Iani
LIEC-Instituto de Química, Universidade do Estado de São Paulo-UNESP
Araraquara – SP

Rafael Aparecido Ciola Amoresi
Faculdade de Engenharia de Guaratingueta-UNESP
Guaratingueta – SP

Alexandre Zirpoli Simões
Faculdade de Engenharia de Guaratingueta-UNESP
Guaratingueta – SP

Glenda Biasotto
LIEC-Instituto de Química, Universidade do Estado de São Paulo-UNESP
Araraquara – SP

Maria Aparecida Zaghete
LIEC-Instituto de Química, Universidade do Estado de São Paulo-UNESP
Araraquara – SP

Elson Longo
CDMF-Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos – UFSCAr – São Carlos – SP

Leinig Antonio Perazolli
LIEC-Instituto de Química, Universidade do Estado de São Paulo-UNESP
Araraquara – SP

RESUMO: Nanotubos de titanatos de sódio vêm sendo estudados como importantes alternativas para aplicações ambientais, como as fotocatalíticas. Isso se deve principalmente aos fenômenos relacionados à estrutura eletrônica, mecanismos de transporte de cargas e estados de defeito de superfície. Os quais podem ser relacionados à sua complexa estequiometria ($Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, $0 \geq x \geq 2$). Neste trabalho, demonstramos com mais detalhes os fatores estruturais e eletrônicos desses titanatos, bem como a caracterização de três materiais em relação à variação composicional entre H^+ e Na^+. Foram encontrados nanotubos de titanato de sódio ($Na_2Ti_5O_{11}$) e hidrogenotitanato ($H_2Ti_2O_5.H_2O$), de acordo com a acidez do tratamento pós síntese hidrotermal assistida por micro ondas e com o tratamento térmico ao qual uma das amostras foi submetida.

PALAVRAS - CHAVE: Titanato de sódio, Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas, Nanotubos.

SODIUM TITANATE ($Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$) NANOTUBES OBTATION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION

ABSTRACT: Sodium titanate nanotubes have been studied as important alternatives for environmental applications as the photocatalytic. This is mainly due to the phenomena related to the electronic structure, charge transport mechanisms and surface defect states. Which can be related to its complex stoichiometry ($Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, $0 \geq x \geq 2$). In this work, we show with more detail the structural and electronic factors that titanates, as well as the characterization of three materials

in relation to the compositional variation between H^+ and Na^+. Sodium titanate nanotubes ($Na_2Ti_5O_{11}$) and hydrogen titanate ($H_2Ti_2O_5.H_2O$) were found, according to the acidity of the treatment after microwave-assisted hydrothermal synthesis and the thermal treatment to which one of the samples was subjected.
KEYWORDS: Sodium Titanate, Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis, Nanotubes.

1 I INTRODUÇÃO

Óxidos semicondutores nanométricos apresentam propriedades versáteis, o que permite aplicações ao meio ambiente, tal como, por exemplo, utilizando-os em aplicações fotocatalíticas. Nesse tipo de aplicação é possível degradar vários poluentes orgânicos (Lin *et al.*, 2020). Essa possibilidade está relacionada à estrutura eletrônica, mecanismos de transporte dos portadores de carga, estados de defeito e características optoeletrônicas dos semicondutores, e assim permitem múltiplas propriedades aos materiais do tipo semicondutor (Amoresi et al, 2019).

Verifica-se que o mecanismo fotocatalítico ocorre por uma "*ativação*" do semicondutor por fótons (h*v*) da radiação eletromagnética, geralmente compreendido na região entre o ultravioleta (100 nm – 400 nm) e o visível (420 nm – 700 nm). Essa ativação do semicondutor ocorre quando a energia incidente dos fotóns sobre o semicondutor for igual ou maior que a energia da banda proibida do semicondutor, conhecido na língua inglesa como *bandgap*. Por exemplo, um notável semicondutor utilizado em fotocatálise é o dióxido de titânio, TiO_2, e esse material, dependendo da síntese, apresenta energia de *bandgap* de 3,2 eV. Assim faz-se necessário uma energia da radiação eletromagnética, E , de no mínimo esse valor para ativá-lo, isto é, uma radiação no comprimento de onda, λ, de 388 nm (esse valor vem da relação de Planck-Einstein que temos $E.\lambda$ =1240 logo: 1240/3,2 = 388 nm). Após o semicondutor ser ativado um elétron salta da banda de valência, BV, para a banda de condução, BC, do semicondutor gerando um par elétron/buraco abreviado como: par e^-/h^+.

A geração do par e^-/h^+ e a permanência por tempo hábil desse par separados na superfície do semicondutor são parâmetros fundamentais para a eficiência do fotocatalisador. Esse tempo hábil é o tempo necessário para que o elétron fotogerado, e o próprio h^+ formado, possam oxidar a água gerando espécies reativas de oxigênio ($OH^{\bullet-}$, $OH^{\bullet}$, $O_2^{\bullet-}$). Tais espécies atuam na degradação dos micropoluentes presentes no meio aquático. Discute-se que o comportamento fotocatalítico por ser uma propriedade de superfície (isto é, todo o processo ocorre principalmente na interface entre a superfície da partícula e o meio aquático) implicaria que quanto maior for a área de superfície do material (partículas menores e porosas) maior será sua eficiência. No entanto, recentes investigações sobre as facetas das partículas dos semicondutores têm demonstrado que a atividade fotocatalítica não é somente dependente das propriedades de área superficial do catalisador, mas também da correlação da superfície do cristal externamente exposta, isto é, do arranjo e construção da superfície atômica. Em suma, isso implica uma mudança na

forma da partícula (na sua morfologia), e essa mudança tem direta relação com o método de síntese empregado (Lv *et al.*, 2020).

Iani *et al.* (2021) demonstraram exemplos dessa relação com nanoestruturas unidimensionais que apresentam alto desempenho fotocatalítico, devido à diferentes características como: maior exposição de planos cristalinos com menor energia de *bandgap*; ativação do semicondutor sob luz visível; vacâncias de oxigênio com tipos de defeitos específicos; e menor recombinação de cargas (e^-/h^+). Tais características contribuem para um maior tempo de vida dos sítios ativos na fotoatividade do material e consequentemente aumentam a fotodegradação. Demonstra-se na literatura que os materiais de dióxido de titânio (TiO_2) ou titanatos ($Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, $0 \geq x \geq 2$), como obtidos nesse trabalho apresentam diferentes valores de energia de *bandgap* (Coleto et al, 2018 e Iani *et al.*, 2021). A variação no valor dessa energia deve-se a fatores como: a composição, o grau de cristalinidade, o tamanho, a forma e os defeitos presentes na partícula. Um exemplo de material que apresenta morfologia similar (nanotubos) e que por alteração de sua composição resultou em alteração da energia de *bandgap* são os titanatos supracitados ($Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, $0 \geq x \geq 2$). Conforme se verifica na Tabela 1 os materiais sintetizados, chamados por NT-H_2O e NT-HCl, apresentaram a coexistência de duas composições ($Na_2Ti_3O_7$ e $H_2Ti_3O_7$) e é observado que ao reduzir em aproximadamente 20% a concentração de $Na_2Ti_3O_7$ no material da amostra NT-HCl comparado à amostra NT-H_2O, e consequente aumento da fase de $H_2Ti_3O_7$, proporcionou a redução em ~ 0,50 eV a energia de *bandgap* (amostra NT-HCl) (Iani *et al.*, 2021). A alteração da composição nas amostras com consequente implicações da alteração do valor da energia de *bandgap* deve-se à metodologia de síntese empregada entre as diferentes amostras. As estruturas cristalinas dessas duas fases são ilustradas nas Figuras 2a e 2b para as fases $Na_2Ti_6O_{13}$ e $H_2Ti_6O_{13}$, respectivamente.

Amostra	Concentração relativa da fase $Na_2Ti_3O_7$	Concentração relativa da fase $H_2Ti_3O_7$	Morfologia	Energia de *bandgap* (eV)
NT-H_2O	71%	29%	Nanotubos	3,38
NT-HCl	49%	51%	Nanotubos	2,93

Tabela 1. Composição, morfologia, e energia de *bandgap* de amostras de titanatos (Iani *et al.*, 2021).

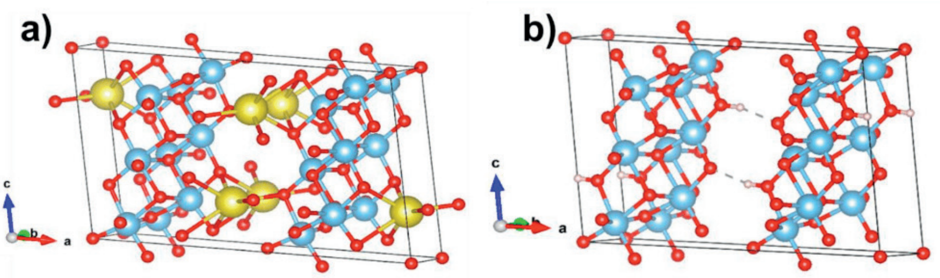


Figura 1. Estruturas dos titatanos **a)** $Na_2Ti_6O_{13}$ e **b)** $H_2Ti_6O_{13}$. As esferas de cor amarela, azul e vermelha representam os átomos de Na, Ti, e O, respectivamente.

Um dos métodos utilizados para a síntese de nanoestruturas unidimensionais, tais como os nanotubos, é o método chamado Hidrotermal Assistido por Micro-ondas (HAM), que apresenta vantagens por utilizar temperaturas relativamente baixa, controle de pressão e curto tempo de reação (geralmente entre 1 min a 180 min) (Manfroi *et al.*, 2014), melhorando assim a relação custo-efetividade do processamento e permitindo estudar a cinética de crescimento da partícula. Neste método de síntese, são vários os parâmetros que podem influenciar no crescimento, organização e forma (morfologia) das nanopartículas, como:

- Solvente;
- pH;
- Concentração;
- Temperatura;
- Pressão;
- Tempo de reação;
- Possível uso de reagentes direcionadores de crescimento.

Conforme a ilustração da Figura 2, são observadas as diferentes etapas do procedimento de síntese HAM. Baseando-se nessas etapas, a seguir será descrito a projeção de uma síntese com alguns parâmetros fixos e outros variáveis entre uma síntese e outra. Sobre os parâmetros fixos teremos: o solvente, usando meio aquoso; o pH, com valor qualquer em meio básico brando; a concentração dos reagentes; e o tempo de síntese, por exemplo 1 min. Dos parâmetros a serem variados, entre as sínteses, são a pressão e a temperatura. Poder-se-ia perguntar como se varia tais parâmetros? A fim de alterar a temperatura da síntese, basta realizar a programação do equipamento (Figura 2: Etapa 3). Para alterar a pressão do sistema, altera-se a quantidade de suspensão dentro do recipiente que o contém (Figura 2: Etapa 2). A mudança de temperatura (ou de pressão) na obtenção das diferentes amostras configura uma variação da energia interna,

ΔU, do sistema. No entanto, conforme a temperatura, T, de síntese (ou mesmo o volume de suspensão) for diferente, resultará em alteração da proporção de fase vapor formada dentro do recipiente. Logo para cada síntese, com as variações termodinâmicas existentes da T, p e ΔU, estará diretamente associado aos processos de nucleação, crescimento e transformação de fase da energia livre, ΔG, do sistema:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

Portanto, de forma muito resumida tem-se que a cristalização da partícula será formada através de fases metaestáveis até alcançar a fase mais estável termodinamicamente (ΔG durante a síntese). Como são empregados T e p distintos, no exemplo citado anteriormente, se obtém então cristalinidades distintas com possibilidade de crescimento de diferentes morfologias já que as diferenças de energia de superfícies das faces são influenciadas pelo ambiente do sistema (Colfen e Mann, 2003). A fim de melhor explorar esse intrigante tema deve-se ler sobre a regra de Ostwald (Sanders *et al.*, 2007), que se relaciona sobre a estabilidade das fases metaestáveis até se alcançar a espécie mais estável.

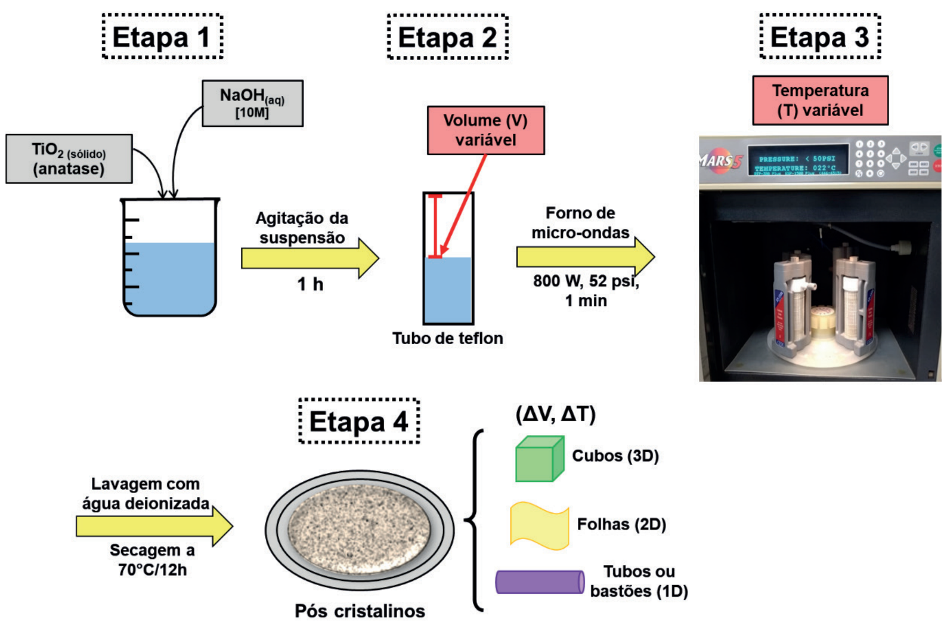


Figura 2. Esquema ilustrativo do método hidrotérmico assistido por micro-ondas usado para a síntese de nanopartículas com diversas morfologias exemplificadas.

Para a obtenção, por exemplo, da morfologia de nanotubos de titanato, os parâmetros de síntese com o estudo das variáveis de temperatura, pressão e tempo de

síntese encontram-se bem definidas na literatura (Manfroi *et al.*, 2014 e Andrés *et al.*, 2015). Suetake *et al.* (2008) e Hu *et al.* (2009) observaram alterações estruturais e morfológicas nos materiais sintetizados ao submetê-los a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Além disso, estudos mostram que a acidez do meio influencia diretamente na composição do titanato. Sandoval *et al.*, (2017) demonstraram que quanto menor o pH, menor será a concentração de Na^+ no retículo cristalino do titanato, devido a um processo de substituição do Na^+ por H^+. Portanto, observa-se que ao passo que a obtenção da morfologia é bem definida na literatura, a composição é sensível à metodologia utilizada. Dessa forma, a seguir será descrito procedimentos de obtenção de nanotubos em três distintas composições: i) $Na_2Ti_5O_{11}/H_2Ti_2O_5.H_2O$ (chamada por N/H), ii) $Na_2Ti_5O_{11}$ (N), e iii) $H_2Ti_2O_5.H_2O$ (H).

2 I PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

2.1 Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas

O procedimento seguiu as etapas de formação de uma suspensão com TiO_2 comercial disperso em solução aquosa de NaOH 10 M, que foi transferida para um copo de teflon, e submetida ao tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas em digestor micro-ondas. A temperatura de síntese foi fixada em 180°C e o tempo de 1 hora.

2.2 Tratamento Pós-Síntese

As partículas obtidas foram divididas em 3 grupos que sofreram diferentes processos de lavagem e tratamento térmico, e encontram-se nomeadas de acordo com tais parâmetros na Tabela 2. As lavagens foram feitas visando obter diferentes valores de pH durante a lavagem, o que resulta em diferentes composições de Na e H nas amostras, como segue: lavagem com água destilada (até pH = 7), e lavagem com solução de HCl 10 M (até pH = 1). Os procedimentos tiveram agitação durante 1h. Em um dos procedimentos também se avaliou o tratamento térmico de 450°C/2h, rampa de aquecimento de 5°C/min.

Procedimento	Amostra
pH 7 sem tratamento térmico posterior	N/H
pH 7 com tratamento térmico posterior	N
pH 1 sem tratamento térmico posterior	H

Tabela 2. Amostras obtidas pelos diferentes procedimentos de síntese.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Morfologia e Estrutura

A morfologia das nanopartículas, analisadas por MEV-FEG, estão ilustradas nas Figuras 3a,b,c, onde encontram-se as imagens das amostras NH, N e H, respectivamente. Observa-se para todas as amostras morfologias em forma de bastões. Não são encontradas grandes variações de forma ou tamanho das partículas conforme é variada a temperatura de tratamento térmico, amostra N/H comparado à amostra N.

No entanto, a amostra H apresenta diferenças na superfície e no tamanho das partículas com relação as amostras N/H e N, as quais foram obtidas em lavagens de pH 7. Através do histograma de distribuição de tamanho inseridos nas Figuras 1(c). A amostra H apresenta a forma de tubos lisos com diâmetro aproximado de 15 nm e com 109,65 nm e 129,86 nm de comprimentos aproximados.

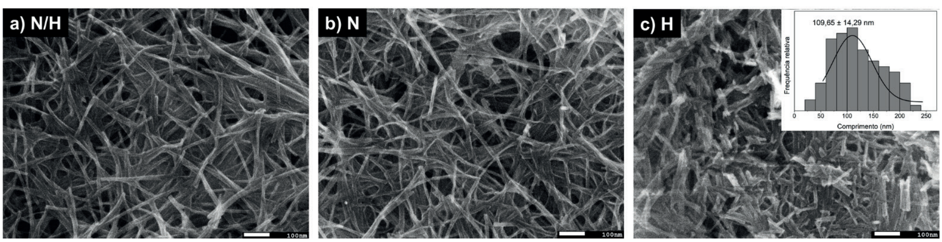


Figura 3 Imagens de MEV-FEG das amostras **a)** N/H, **b)** N e **c)** H com inserção de histograma de distribuição de tamanho das partículas.

Os difratogramas de raios X das amostras se encontram na Figura 4 e demonstram perfis cristalográficos com picos alargados que podem ser atribuídos à fase cristalina de pentatitanato de sódio $Na_2Ti_5O_{11}$ (N) e à fase ortorrômbica de bititanato de didrogênio hidratado, $H_2Ti_2O_5.H_2O$ (H). O perfil de picos alargados está relacionado com o tamanho nanométrico dos tubos, corroborando com os resultados de microscopia.

Em N encontra-se picos correspondentes à fase $Na_2Ti_5O_{11}$ em 28,3° e 48,1°. Em H são encontrados picos referentes à fase $H_2Ti_2O_5.H_2O$ em 9,8°; 24,1° e 49,1°, que correspondem respectivamente aos planos (200), (310) e (220) desse material. Já em N/H é possível observar a existência dos picos de ambas as fases, descritos anteriormente.

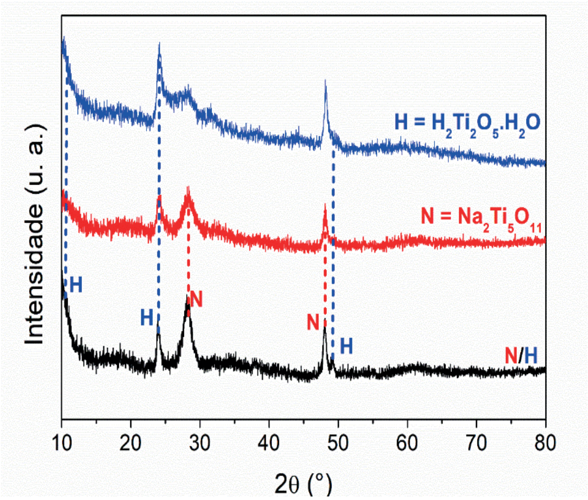


Figura 4. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras N/H, N e H.

A partir das informações obtidas pelos difratogramas descritos, a formação das fases N e H indica que os parâmetros da síntese, duração de 1 hora e temperatura a 180°C, provocaram a inserção de íons Na^+ provenientes da solução de NaOH utilizada no método de síntese, bem como de íons H^+ provenientes da água utilizada na lavagem na rede do TiO_2 de fase anatase utilizado como precursor, que por sua vez ocasionaram a formação de duas fases cristalinas de titanatos diferentes no mesmo material (N/H). Além disso, os íons H^+ inseridos na rede dos nanotubos no processo de lavagem foram removidos pelo tratamento térmico em 450°C durante 2h, e somente os íons Na^+ permaneceram na estrutura do titanato, de acordo com a Equação 1. É possível inferir também que houve a remoção possivelmente completa dos íons Na^+ da estrutura do material através do processo de lavagem ácida a pH = 1, como demonstrado na Equação 2.

$$Na_xH_{2-x}Ti_yO_{2y+1}.H_2O \xrightarrow{\Delta 450°C} Na_2Ti_5O_{11} + xH_2O \qquad Eq.1$$

$$Na_xH_{2-x}Ti_yO_{2y+1}.H_2O + xH^+ \rightarrow H_2Ti_2O_5.H_2O + xNa^+ \qquad Eq.2$$

Os espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras apresentam bandas largas e características de modos vibracionais de titanatos, listadas. O espectro de N/H (Figura 4a) possui bandas que representam vibrações das interações envolvendo Na^+, como em 165 cm^{-1} e 191 cm^{-1} que são atribuídos a modos de flexão de grupos terminais do tipo $Ti–O^-$ que tem como contra íon o Na^+ (Hipólito *et al.*, 2015); e como em 663 cm^{-1} e 907 cm^{-1}, que são atribuídas à vibração nas regiões entre camadas das paredes dos nanotubos (Gajovic *et al.*, 2009). Os modos vibracionais referentes às ligações entre o Ti e o O se encontram representados pelas bandas em 277 cm^{-1} e 446 cm^{-1}, que são

atribuídas à vibração da ligação Ti–O (Gajovic *et al.*, 2009) e ao modo de flexão de Ti–O–Ti envolvendo íons Ti^{4+} hexacoordenados e íons O_2- tricoordenados nas camadas do titanato (Razali *et al.*, 2012). Já a banda em 706 cm^{-1} está relacionada com vibrações de Ti–O–H (Zhu e Strada, 2007).

No espectro da amostra N (Figura 5b) são encontradas menos bandas, seis, comparado à amostra N/H. Indicando que possivelmente sua estrutura é mais simétrica. Dessas bandas quatro são referentes a ligações com Na^+ (121, 192, 666 e 911 cm^{-1}) e duas são referentes a ligações Ti–O e Ti – O – Ti (286 e 446 cm^{-1}, respectivamente). O modo referente à vibração de Ti–O–H foi suprimido, o que pode ser devido ao tratamento térmico ao qual o material foi submetido, que removeu os íons H^+ da estrutura, como também observado dos resultados de DRX (Figura 4). Já no espectro de H (Figura 5c) são encontradas 5 bandas, das quais em 186 cm^{-1} e 450 cm^{-1} são atribuídas a flexões e estiramentos de Ti – O – Ti (Gajovic *et al.*, 2009), em 278 e 841 cm^{-1} são atribuídas à flexões e estiramento de ligações Ti – O (Kim *et al.*, 1997), e em 666 cm^{-1} é atribuída por Razali *et al.* (2012) às vibrações de Ti – O – H.

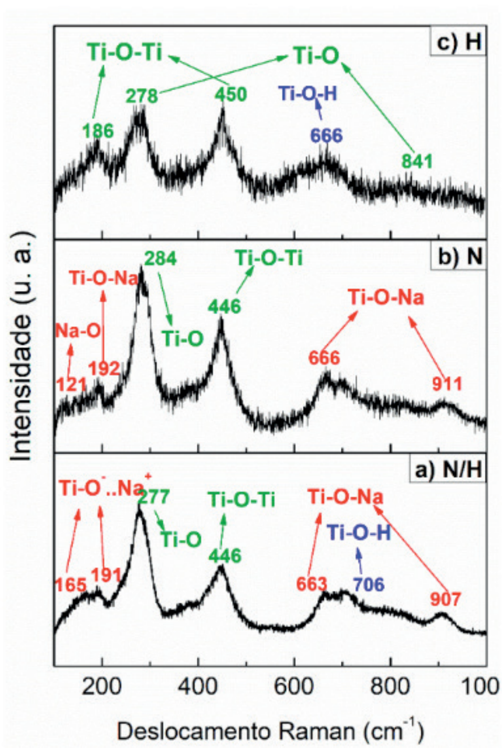


Figura 5. Espectros de Espalhamento Raman das amostras **a)** N/H, **b)** N e **c)** H.

A partir das atribuições propostas para os espectros observados, é possível tirar algumas conclusões a respeito do processo de formação dos titanatos estudados. Quando o material de partida é tratado com NaOH nas condições estabelecidas, algumas das ligações Ti – O – Ti são quebradas e ligações Ti – O – Na e Ti – OH são formadas. Quando os nanotubos formados são lavados com água destilada e solução ácida de HCl, estas ligações formadas reagem com a água e com o ácido para formar novas ligações que, quando submetidas a certas temperaturas, formam novas ligações do tipo Ti – O – Ti. Neste ponto, a fase anatase do TiO_2 começa a se formar.

Logo após o tratamento hidrotermal em pH = 14, quando os nanotubos são retirados do micro-ondas sua superfície está repleta de interações do tipo Na^+-O-Ti, o que causa a formação de uma estrutura em que as cargas permanecem o mais longe possível entre si devido a repulsa eletrostática nessa região do material. Quando o material é lavado com água destilada, as espécies carregadas são eliminadas da superfície gradualmente, e quando o material é lavado com a solução ácida de HCl essas espécies são eliminadas imediatamente, o que altera a repulsão eletrostática e estrutura da superfície.

3.2 Características óptica e eletrônica

Os espectros de refletância difusa no UV-Vis obtidos para as amostras encontram-se na Figura 6a. É possível perceber que o espectro de N/H apresenta dois pontos de inflexão, "ombros", assinaladas por setas em suas curvas na figura. Esse comportamento indica transições intermediárias entre a banda de valência e a banda de condução de fases cristalinas distintas na estrutura. Os espectros das outras amostras, caracterizadas anteriormente como puras, não possuem essa característica.

Através de seus espectros de reflectância difusa é possível calcular a energia de *bandgap* (E_g) das amostras, ou seja, a energia que absorvida na forma de fótons que excita os elétrons (e^-) do material para a banda de condução (BC), deixando um buraco (h^+) na banda de valência (BV). O cálculo é realizado considerando a função de remissão de Kubelka-Munk (Equação 3), que é proporcional ao coeficiente de absorção *a* do material, descrito na Equação 4.

$$F(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} \propto a \qquad Eq.3$$

$$(ahv)^2 = K\left(hv - E_g\right) \qquad Eq.4$$

$$E = \frac{hv}{\lambda} \qquad Eq.5$$

Nas equações descritas acima *F(R)* é a função de Kubelka-munk, *R* é o valor de reflectância, *E* é a energia de *bandgap* em eV, *h* é a constante de Plank (4,136.10-15 eV.s),

u é a velocidade (2,998.108 m.s-1) do fóton incidido e o expoente *r* pode ter valores ½ e 2 representando a transição indireta e direta respectivamente. Assumindo a transição indireta, fica evidente que ao plotar $(ahv)^{1/2}$ em função de *hv* é possível calcular E_g por extrapolação da região linear para $(ahv)^{1/2} = 0$.

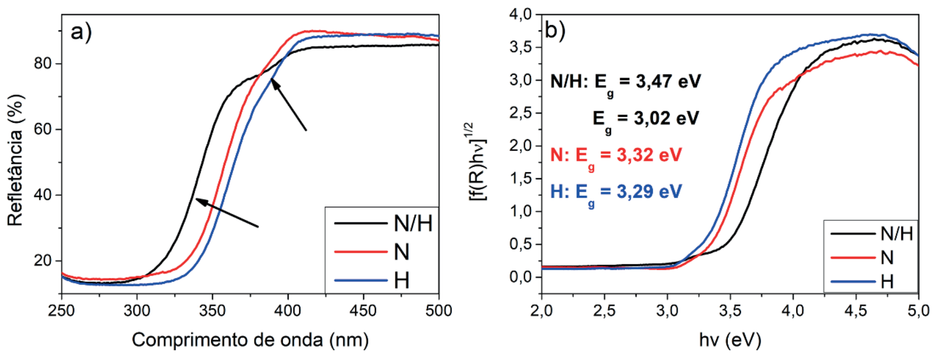


Figura 6. Espectros de refletância difusa no UV-Vis de N/H, N e H e **b)** espectros eletrônicos de N/H, N e H.

Os espectros eletrônicos calculados e os valores de *bandgap* encontrados estão registrados na Figura 6b. Para a amostra N/H, o primeiro valor de *bandgap* calculado, é igual a 3,47 eV, correspondente ao comprimento de onda igual a 357 nm, e o segundo valor obtido é de 3,02 eV, correspondente ao comprimento de onda de 411 nm, que se encontra na região visível do espectro eletromagnético, mais especificamente na região da luz violeta. Os espectros das amostras N e H apresentam apenas uma região de inflexão em suas curvas, indicando a identificação de apenas um valor de *bandgap* para tais. Os valores de *bandgap* encontrados para tais amostras são 3,32 eV e 3,29 eV, que correspondem aos comprimentos de onda 373 nm, 377 nm, respectivamente, todos localizados na região UV do espectro eletromagnético.

Nota-se que os valores encontrados são maiores do que a energia de *bandgap* do TiO_2 anatase, utilizado como precursor da síntese, que é de 3,2 eV. Esse efeito é consequência da inserção dos íons Na^+ na estrutura do TiO_2 no processo de formação dos titanatos (Iani *et al.*, 2021), que promove mudanças na composição química e o consequente rearranjo da estrutura, e também formam possíveis defeitos estruturais (Sharma e Nihal, 2020). Tais mudanças na composição e no arranjo estrutural podem causar mecanicamente tensões internas na partícula e eletronicamente mudança na estrutura de bandas. Tais novos arranjos – mecânico e eletrônico – resultam na diferença de sobreposição dos orbitais, influenciando assim na semicondutividade, isto é, na possível diminuição do gap energético (Alkathy *et al.*, 2021).

Comparando as informações obtidas das caracterizações discutidas com o trabalho

de Iani *et al.* (2021), é possível fazer uma previsão de quais dos materiais mostrados no capítulo resultariam em melhores aplicações fotocatalíticas. No trabalho de Iani, que também estudou nanotubos de titanatos, o material com maior concentração relativa de sódio na estrutura (NT-H_2O) obteve melhor eficiência fotocatalítica sob irradiação de luz visível. Já o material com menor concentração relativa de sódio na estrutura (NT-HCl) apresentou melhor eficiência fotocatalítica sob irradiação de luz UV, Dessa forma, foi demonstrado que a presença de sódio na estrutura dos titanatos favorece a ação fotocatalítica do material sob luz visível e desfavorece sua ação sob luz UV. Portanto, dentre os materiais apresentados neste trabalho, a amostra N possivelmente obteria melhores resultados fotocatalíticos sob radiação visível comparado à amostra H, que por sua ve obteria melhores resultados sob radiação UV.

4 I CONCLUSÃO

Analisando os resultados obtidos pelas diferenças na metodologia de síntese empregada, observa-se como os parâmetros de pH de lavagem das partículas e o tratamento térmico influenciam na composição dos nanotubos sintetizados a partir de TiO_2 anatase, sem alterar suas morfologias. Conclui-se que a lavagem ácida retira os íons Na^+ da estrutura cristalina dos nanotubos, que havia sido inserido pela presença de NaOH em alta concentração durante a síntese HAM. Resultando em fase pura de hidrogenotitanato (amostra H). Além disso, o tratamento térmico em temperatura igual a 450°C durante 2h promove a eliminação dos íons H^+ proveniente das lavagens, formando uma fase pura de titanato de sódio (amostra N).

REFERÊNCIAS

Alkathy, M. S.; Lente, M. H.; Eiras, J. A. Bandgap narrowing of $Ba_{0.92}Na_{0.04}Bi_{0.04}TiO_3$ ferroelectric ceramics by transition metals doping for photovoltaic applications. Materials Chemistry and Physics, v. 257, n. 123791, 2021.

Amoresi, R. A. C.; Oliveira, R. C.; Marana, N. L.; Almeida, P.; Prata, Pl S.; Zaghete, M. A.; Longo, E.; Sambrano, J. R.; Simões, A. Z. CeO_2 Nanoparticle Morphologies and Their Corresponding Crystalline Planes for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. ACS Applied Nano Materials, v. 2, n. 10, p. 6513-6526, 2019.

Andrés, J.; Gracia, L.; Gouveira, A. F.; Ferrer, M. M.; Longo, E. Effects of surface stability on the morphological transformation of metals and metal oxides as investigated by first principles calculations. Nanotechnology, v. 26, 2015.

Coleto, U.; Amoresi, R. A. C.; Teodoro, V.; Iani, I. M.; Longo, E.; Zaghete, M. A.; Perazolli, L.A. An approach for photodegradation mechanism at $TiO_2/SrTiO_3$ interface. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, v. 29, p. 20329-20338, 2018.

Colfen, H.; Mann, S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. Angewandte Chemie International Edition, v. 42, n. 21, p. 2350-2365, 2003.

Gajovic, A.; Friscic, I.; Plodinec, M.; Ivekovic, D. High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes. Journal of Molecular Structure, v. 924-926, p. 183-191, 2009.

Hipólito, P. H.; Flores, N. J.; Klimova, E. M.; Cortés, A. G.; Bokhimi, X.; Alarcón, L. E.; Klimova, T. E. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. Catalysis Today, v. 250, pg. 187-196, 2015.

Hu, W.; Li, L.; Li, G.; Meng, J.; Tong, W. Synthesis of Titanate-Based Nanotubes for One-Dimensionally Confined Electrical Properties. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, p. 16996-17001, 2009.

Iani, I. M.; Teodoro, V.; Marana, N. L.; Coleto Jr, U.; Sambrano, J. R.; Simões, A. Z.; Teodoro, M. D.; Longo, E.; Perazolli, L. A.; Amoresi, R. A. C.; Zaghete, M. A. Cation-exchange mediated synthesis of hydrogen and sodium titanates heterojunction: Theoretical and experimental insights toward photocatalyic mechanism. Applied Surface Science, v. 538, n. 148137, 2021.

Kim, H. M.; Miyaji, F.; Kokubo, T.; Nakamura, T. Effect of heat treatment on apatite-forming ability of Ti metal induced by alkali treatment. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 8, p. 341-347, 1997.

Lin, L.; Jiang, W.; Chen, L.; Xu, P.; Wang, H. Treatment of Produced Water with Photocatalysis: Recent Advances, Affecting Factors and Future Research Prospects. Catalysts, v. 10, n. 8:924, 2020.

Lv, Y.; Duan, S.; Wang, R. Structure design, controllable synthesis, and application of metal-semiconductor heterostructure nanoparticles. Progress in Natural Science: Materials International, v. 30, p. 1-12, 2020.

Manfroi, D.C.; Dos Anjos, A.; Cavalheiro A.A.; Perazolli, L. A.; Varela, J. A.; Zaghete, M. A. Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties. Ceramics International, v.40, p.14483-14491, 2014.

Razali, M. H.; Noor, A.-F. M.; Mohamed, A. R.; Sreekantan, S. Morphological and Structural Studies of Titanate and Titania Nanostructured Materials Obtained after Heat Treatments of Hydrothermally Produced Layered Titanate.Journal of Nanomaterials, v. 2012, n. 962073, 2012.

Sanders, D. P.; Larralde, H.; Leyvraz, F. Competitive nucleation and the Ostwald rule in a generalized Potts model with multiple metastable phases. Physical Review B, v. 75, n. 132101, 2007.

Sandoval, A.; Hernández-Ventura, C.; Klimova, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. Fuel, v. 198, p. 22-30, 2017.

Sharma, M.; Nihal. Effect of N-doped graphene on optical, electrical and electrochemical properties of hydrothermally synthesized TiO_2 nanocomposite. Materials Today: Proceedings, v. 26, p. 3390-3396, 2020.

Suetake, J.; Nosaka, A. Y.; Hodouchi, K.; Matsubara, H.; Nosaka, Y. Characteristics of Titanate Nanotube and the States of the Confined Sodium Ions. The Journal of Physical Chemistry C, v. 112, p. 18474-18482, 2008.

Zhu, B.; Strada, S. J. The Novel Functions of cGMP-Specific Phosphodiesterase 5 and its Inhibitors in Carcinoma Cells and Pulmonary/Cardiovascular Vessels. Current Topics in Medicinal Chemistry, v. 7, n. 4, p. 437-454(18), 2007.

CAPÍTULO 20

PRODUCTION OF ROD-LIKE MORPHOLOGY OF $Cu_3(BTC)_2$ METAL-ORGANIC FRAMEWORKS USING ONE MINUTE SONICATION

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 05/04/2021

Aline Geice Silva de Oliveira
Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Belo Horizonte – Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/2028657699989569

Daniela Cordeiro Leite Vasconcelos
Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Belo Horizonte – Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/3281433683051375

Peter George Weidler
Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Functional Interfaces
Karlsruhe – BW, Germany
https://www.ifg.kit.edu/english/21_215.php

Wander Luiz Vasconcelos
Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Belo Horizonte – Minas Gerais
http://lattes.cnpq.br/3617697065989200

ABSTRACT: This paper reports a new short time strategy for producing rod-like morphology of metal-organic frameworks (MOFs), by using one minute ultrasonic homogenizer (or "sonicator") at room temperature and ambient pressure. The crystallinity of the obtained $Cu_3(BTC)_2$ was investigated by X-ray diffraction and its stable formation corroborated with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results. This study promotes an optimization process to synthesize MOFs.
KEYWORDS: Metal-organic frameworks (MOF), Morphology, Ultrasonic Energy, X-Ray Diffraction, FTIR Spectroscopy.

PRODUÇÃO DE REDES TRIDIMENSIONAIS ORGANOMETÁLICAS (MOFS) DO TIPO $Cu_3(BTC)$ COM MORFOLOGIA DE BASTONETES USANDO SONICAÇÃO POR APENAS UM MINUTO

RESUMO: Este artigo demonstra uma nova estratégia para a produção rápida de estruturas metal-orgânicas (MOFs) com morfologia de bastonete, usando um homogeneizador ultrassônico (ou "sonicador") por um minuto em temperatura e pressão ambientes. A cristalinidade do MOF Cu3(BTC)2 obtido foi investigada por Difração de Raios X e sua estabilidade foi corroborada com os resultados de Espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer). Este estudo contribui para a otimização do processo de síntese dos MOFs.
PALAVRAS - CHAVE: Redes tridimensionais organometálicas (MOF), Morfologia, Energia ultrassônica, Difração de raios X, Espectroscopia FTIR.

1 I INTRODUCTION

Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline and porous materials with chemical flexible properties which are composed of transition metals ions or clusters linked by organic ligands (Domán et al.; Tranchemontagne et al.). They present wide applications, such as gas storage and separation (Zhao et al.; Valadez Sánchez et al.; Shan et al.), catalysis (Remya and Kurian), carbon dioxide capture (Trickett et al.), among others (Fischer and Bétard; Kayal et al.). In this sense, researches have been done to improve its synthesis parameters (T. Chen et al.; Moosavi et al.). The metal-organic framework $Cu_3(BTC)_2$, a coordination compound formed by copper and trimesic acid, also known as Cu-BTC and HKUST-1, is one of the widely studied MOF.

Several methods are applied in Cu-BTC synthesis, such as sonochemical, solvothermal, electrochemical and microwave (Furukawa et al.). The sonochemical procedure, in particular, has been noted in the last years (Li et al.; Xu et al.), although some ultrasonic machines offer dispersed energy, which difficult the synthesis of the material (Sargazi et al.; da Silva et al.). This suggests the necessity to discover new routes to achieve an increase in the yield of produced MOFs and reductions of the synthesis time. In this scenario, the sonicator has been recently used to obtain the Cu-BTC MOF and varied morphologies (Israr et al.; Luo et al.; Dhumal et al.). In this study, we produced a rod-like Cu-BTC and presented an optimized synthesis through ultrasonic homogenizer (or "sonicator").

2 I EXPERIMENTAL

2.1 CuBTC preparation

The $Cu_3(BTC)_2$ DMF-based was prepared using copper acetate anhydride ($Cu(OAc)_2$), 1,3,5-benzene tricarboxylic acid (H_3BTC), and ethanol (99.5%), used without further purification. All the reagents were purchased by Sigma-Aldrich. The H_3BTC was dissolved in 25 mL N,N-dimethylformamide (DMF 99,8%) and cupric acetate was added in the same solution. Then ultrasonic irradiation was applied at different reaction times. The mixture was filled in a 50 mL vessel and heated to 120 ºC for 12 h, within and without autoclave to compare. The products were filtered, washed with ethanol and dried at 60 °C.

2.2 Ultrassonic radiation interfence experiments

During the ultrasonic irradiation cited step, the reaction times were varied from 1 min to 60 min at a frequency of 24 KHz and 60% of power (UP 200S, Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Germany), called in this work "sonicator", output 200W, Figure 1, Sonotrode S3. The time was varied to find the necessary minimum time to obtain the material.

2.3 Techniques used for characterization

The materials were characterized by powder X-ray diffractometer (XRD) PANalytical Empyrean X-ray in the 2θ range from 5° to 20º, using scan speed of 0.02° with an acquisition time of 20s per step. Due to the anisotropic shape of the particles, preferential orientation was checked with the help of the Williamson-Hall approach (G.K. Williamson and W.H. Hall). FTIR spectroscopy (Perkin-Elmer Frontier spectrometer with aid of ATR accessory) was performed between 4000 cm^{-1} and 400 cm^{-1}, with a resolution of 4 cm^{-1} and 128 scans. Scanning electron microscope (SEM) Quanta 3D FEG FEI was used for morphologies analyses. To perform the analysis on the SEM, the samples were powdered and their surfaces were covered with a layer of about 15 nm of amorphous carbon to improve surface conductivity, avoiding the accumulation of charges during image acquisition. TEM images were obtained from transmission electron microscope G2-20-SuperTwin FEI microscope. Thermal analyses (TGA) were measured using a Perkin-Elmer STA 6000 simultaneous thermal analyzer Instrument in N_2 atmosphere. The materials were heated from 30 °C to 900 °C at a rate of 10 °C / min.

3 I RESULTS AND DISCUSSION

In this study we use an ultrasonic homogenizer (or "sonicator") that works both directly through cavitation energy transfer mechanism, whereby bubbles form and collapse, as well as through the ultrasonic forces, by introducing a probe into the sample, as shown in Fig. 16. The probe vibrates rapidly and transfers its ultrasonic energy to the sample with a more localized process, which provides uniform MOFs in just a few seconds (da Silva et al.; Li et al.; Sargazi et al.).

Ultrasound is cyclic mechanical vibration between 20 kHz and 10 MHz. It can interact with liquids, alternating areas of compression (high pressure) and rarefaction (low pressure). In the low pressure region small bubbles are formed. The bubbles grow (tens of micrometers) under alternating pressure and ultrasonic energy is accumulated. When the bubbles reach their maximum size, they become unstable and collapse: cavitation process. Rapid energy release with heating and cooling rates of 10^{10} K/s, temperatures around 5000 K and pressures of around 1000 bar. Thereby, these points present very unusual conditions of short duration and extremely high temperatures and pressures inside the collapsing bubble and nearby (ring of ± 200 nm) (Stock and Biswas).

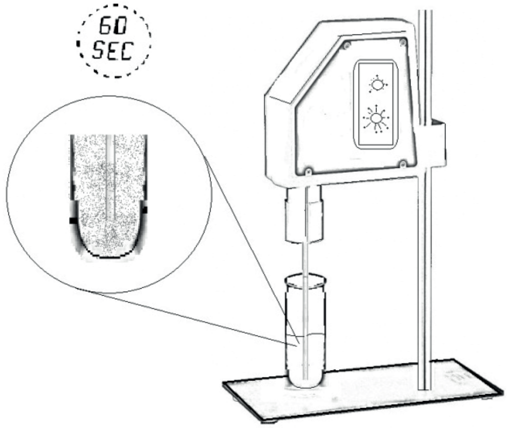


Figure 1. Illustration of the dispersion of nanoparticles by using high energy ultrasonic homogenizer to MOF preparation

In this way, the Cu-BTC MOFs were prepared by using copper acetate and H_3BTC in DMF under sonicator for only 1 min, at room temperature and ambient pressure, (Figure 2a) which was enough to obtain a high amount of $Cu_3(BTC)_2$ (68,5%, based on Cu). Furthermore, combining with the solvothermal method, by using autoclave, we achieved even higher values of $Cu_3(BTC)_2$ (78,1%, based on Cu), Figure 2b and after the drying process Figure 2c.

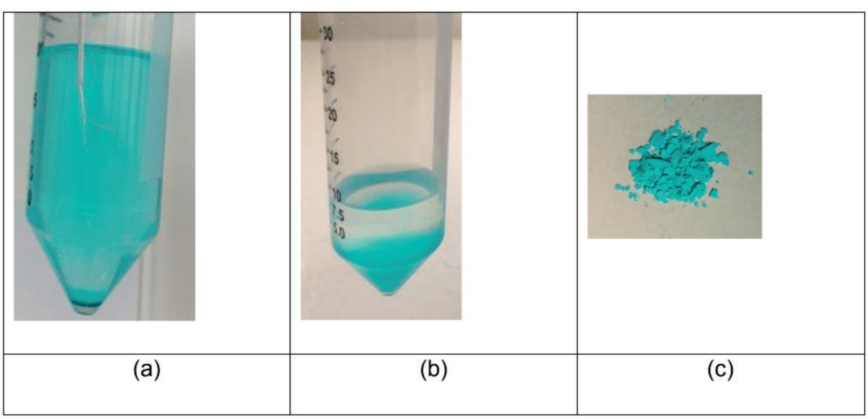


Figure 2. Process of obtaining MOFs: (a) mixture of copper and BTC precursors, (b) separation of the two phases (MOF and solvent) characteristic of the formation of the MOF and (c) final MOF powder.

3.1 XRD

The Figure 3 shows the XRD patterns of the resulting MOFs obtained by using sonicator even at very low times. The results for the samples obtained using one and five minutes of sonication were evaluated and compared with the literature. In this sense, all of the diffraction peaks could be correlated to the crystalline $Cu_3(BTC)_2$ pattern (ref.(Schlichte et al.; Chui et al.)). The absence of additional peaks in the presented range demonstrates a satisfactory level of purity of the crystalline structure. In addition, reflections of an unknown phase appear (not shown here) when the reaction time was increased to 30 min, 60 min and 120 min, indicating that the structure of the sample is changed due to ultrasound irradiation for a long reaction time, as suggested by the results for the five minutes sample shown at Figure 2. Furthermore, the yield of solvent into the MOF pores may interfere in the relative intensities of the diffraction peaks (Li et al.; da Silva et al.). From the Williamson-Hall plot applying all observed (hkl)-reflections, no anisotropy could be deduced. Thus, the shape of the particles is not reflected in the crystalline domains. Their size was calculated from the plot to 23 nm and the stress/strain parameter ε_o to 0.0021 d_o/d, with d the lattice plane distance. These results indicated that fast sonicator dispersion of the particles allows the formation of crystalline and well-defined structures, which is consistent with results obtained from FTIR.

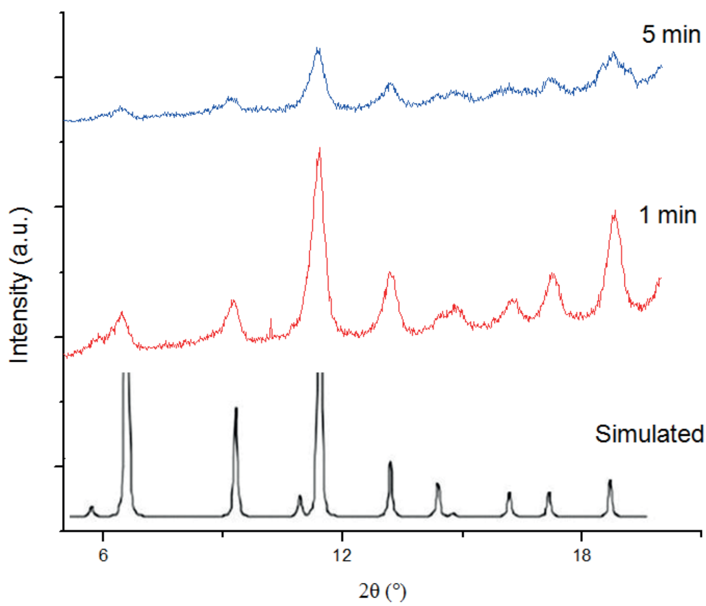


Figure 3. Powder X-Ray diffraction patterns simulated from the crystallographic data of $Cu_3(BTC)_2$ (ref. (Chui et al.)), and samples synthesized by using high energy sonicator: 1 min and 5 min.

3.2 FTIR

The FTIR spectrum illustrated in Figure 4 shows the comparison between the synthesized $Cu_3(BTC)_2$ and H_3BTC, source of BTC. The bands around 1634 cm^{-1}, 1446 cm^{1}, 1419 cm^{-1} and 1372 cm^{-1} refer to the pure Cu-BTC which are attributed to vibrations of its carboxylate group. The 1634 and 1419 cm^{-1} founded bands were attributed to asymmetric vas(COO) and symmetric vs(COO) stretching modes, respectively. These modes can be assigned to those carboxylate groups located in the big pores of Cu-BTC. Meanwhile, the 1446, and 1372 cm^{-1} peaks were attributed to asymmetric vas(COO) and symmetric vs(COO) stretching vibrations of those carboxylate groups located in the smaller pores (Dhumal et al.; C. Chen et al.; Liao et al.).

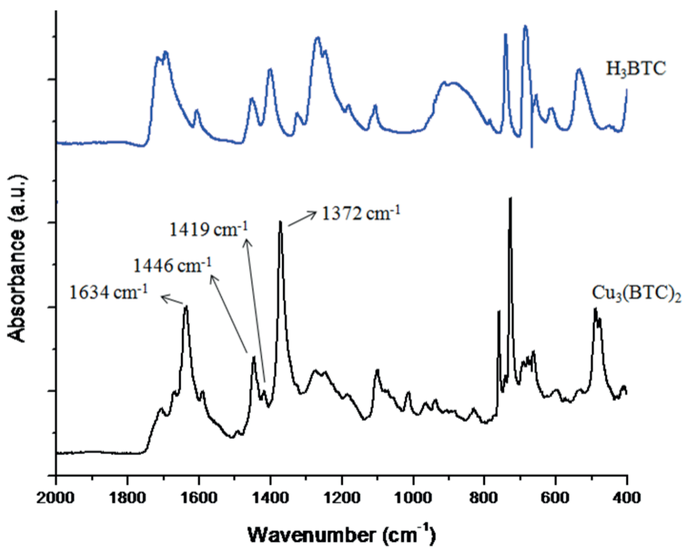


Figure 4. FTIR spectrum of H_3BTC and $Cu_3(BTC)_2$ sample synthesized by 1 min ultrasonic homogenizer

3.3 Thermogravimetric analysis TG/Degradation

The obtained material was studied in terms of thermal stability by using TG/DTG analysis. The curves of Cu-BTC are shown in Figure 5. The first region showed a weak peak around 100 °C which was related to the small presence of water that was physically adsorbed in the pores. The second region about 150 °C suggests the loss of residual DMF and ethanol solvents. The third region of weight loss occurred around 330 °C, may be associated with the decomposition of the BTC ligands and secondary building units in Cu-BTC, which indicates a complete collapse and degradation of the MOF structure.

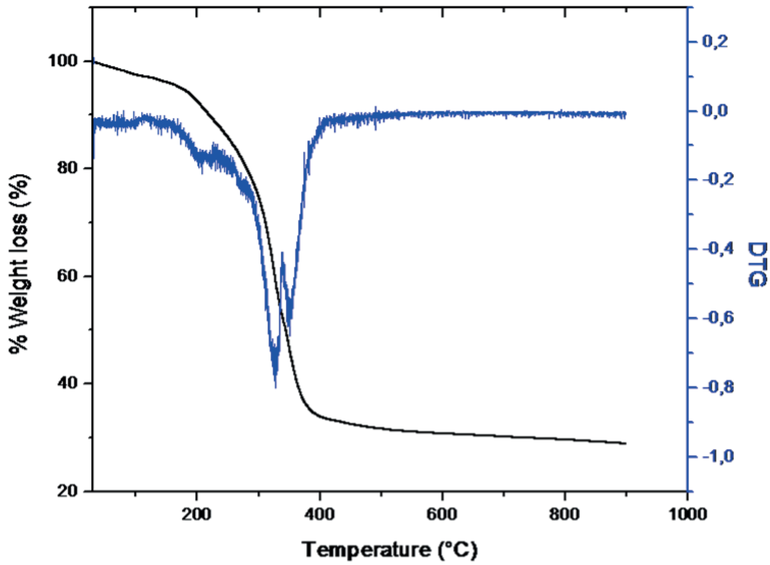


Figure 5. TG/DTG of $Cu_3(BTC)_2$ sample synthesized with ultrasonic homogenizer

3.4 SEM and TEM

The SEM and TEM images shown in Figure 6 demonstrated the morphologies of the $Cu_3(BTC)_2$ prepared by using 1 min sonication method. The morphologies features of rod-likes are shown in Figure 6a, with a size range of 1–2 µm. According to the literature, the conventional solvothermal method presented MOFs with octahedral shape and crystal sizes in the order of nanomaters, which were smaller than those found here (Li et al.; Furukawa). The crystal size can also be tuned through the reaction conditions. When the reaction was conducted using the same sonication process, although at ambient pressure, Figure 6b, the rod-likes appeared more agglomerated, suggesting the formation of interconnected hollow regions. Figure 6c and d well indicated the crystalline nature of the nanomaterials by transmission electron microscope (TEM). These images corroborated the morphologies presented above with a size around 1.4 µm, and exhibited the regular rod-like morphology with hexagonal-shaped transversal section with the diameter around 100 nm, respectively. This indicated that using even few seconds of homogenizing ultrasonic irradiation, the rod-like morphology of Cu-BTC can be achieved and modeled.

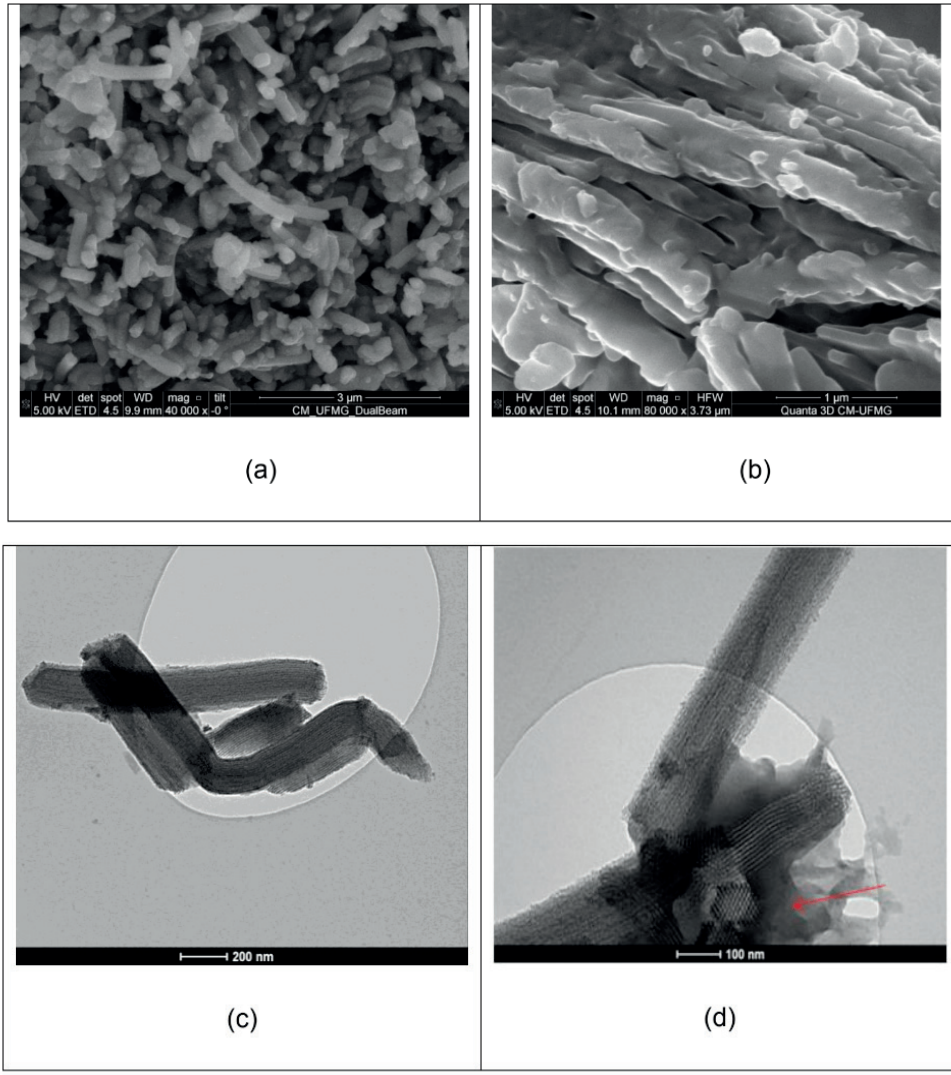


Figure 6. SEM images of Cu-BTC by one minute ultrasonic irradiation homogenizer under different pressures (a) autoclave, (b) ambient pressure; and TEM images of Cu-BTC by one minute ultrasonic irradiation homogenizer both (c) and (d) under autoclave.

4 | CONCLUSIONS

In summary, the obtained results in this study confirmed the successful rapid ultrasonic homogenization technique to rod-like $Cu_3(BTC)_2$ formation. The material could be prepared by using one minute sonication method due its rapidly probe vibration and the ultrasonic energy transference. This more localized process provided uniform MOFs even at room temperature and ambient pressure. In addition, the studied homogenization step

promoted an optimization process of the MOF synthesis and could be associated with the as solvothermal and sonochemical conventional methods.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the financial support of CAPES-PROEX, CNPq and FAPEMIG and, additionally, to the Institute of Functional Interfaces of the Karlsruhe University for technical support.

REFERENCES

Chen, Chong, et al. "**Synthesis of Hierarchically Structured Hybrid Materials by Controlled Self-Assembly of Metal-Organic Framework with Mesoporous Silica for CO2 Adsorption**." ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 9, no. 27, 2017, pp. 23060–71, doi:10.1021/acsami.7b08117.

Chen, Tian, et al. "**A Novel Hexagonal Prism Cu-BTC by Unipolar Pulse Electropolymerization.**" Materials Letters, vol. 254, Elsevier B.V., 2019, pp. 137–40, doi:10.1016/j.matlet.2019.07.046.

Chui, Stephen S. Y., et al. "**A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu3(TMA)2 (H2O)3](N).**" Science, vol. 283, no. 5405, 1999, pp. 1148–50, doi:10.1126/science.283.5405.1148.

da Silva, Gilvaldo G., et al. "**Sonoelectrochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks**." Synthetic Metals, vol. 220, no. October, Elsevier B.V., 2016, pp. 369–73, doi:10.1016/j.synthmet.2016.07.003.

Dhumal, Nilesh R., et al. "**Molecular Interactions of a Cu-Based Metal-Organic Framework with a Confined Imidazolium-Based Ionic Liquid: A Combined Density Functional Theory and Experimental Vibrational Spectroscopy Study**." Journal of Physical Chemistry C, vol. 120, no. 6, 2016, pp. 3295–304, doi:10.1021/acs.jpcc.5b10123.

Domán, Andrea, et al. "**In Situ Evolved Gas Analysis Assisted Thermogravimetric (TG-FTIR and TG/DTA–MS) Studies on Non-Activated Copper Benzene-1,3,5-Tricarboxylate**." Thermochimica Acta, vol. 647, Elsevier B.V., 2017, pp. 62–69, doi:10.1016/j.tca.2016.11.013.

Fischer, Roland A., and Angélique. Bétard. "**Metal-Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications**." Chemical Reviews, 2011, pp. 1055–83.

Furukawa, Hiroyasu, et al. "**The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks.**" Science, 2013, doi:10.1126/science.1230444.

Furukawa, Shuhei; Stephane Diring. "**Controlled Multiscale Synthesis of Porous Coordination Polymer in Nano/Micro Regimes**." Chemistry of Materials, vol. 22, no. 16, 2010, pp. 4531–38.

G.K. Williamson and W.H. Hall. "**X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram.**" Acta Metallurgica, vol. 1, 1953, pp. 22–31.

Israr, Farrukh, et al. “**Synthesis of Porous Cu-BTC with Ultrasonic Treatment: Effects of Ultrasonic Power and Solvent Condition.**” Ultrasonics Sonochemistry, vol. 29, Elsevier B.V., 2016, pp. 186–93, doi:10.1016/j.ultsonch.2015.08.023.

Kayal, Sibnath, et al. “**Green Synthesis and Characterization of Aluminium Fumarate Metal-Organic Framework for Heat Transformation Applications**.” Materials Letters, vol. 221, Elsevier B.V., 2018, pp. 165–67, doi:10.1016/j.matlet.2018.03.099.

Li, Zong Qun, et al. “**Ultrasonic Synthesis of the Microporous Metal-Organic Framework Cu3(BTC)2 at Ambient Temperature and Pressure: An Efficient and Environmentally Friendly Method**.” Materials Letters, vol. 63, no. 1, Elsevier B.V., 2009, pp. 78–80, doi:10.1016/j.matlet.2008.09.010.

Liao, Peisen, et al. “**Transforming HKUST-1 Metal–Organic Frameworks into Gels – Stimuli-Responsiveness and Morphology Evolution.**” European Journal of Inorganic Chemistry, vol. 2017, no. 19, 2017, pp. 2580–84, doi:10.1002/ejic.201700048.

Luo, Yun, et al. “**Synthesis of Cu-BTC Metal-Organic Framework by Ultrasonic Wave-Assisted Ball Milling with Enhanced Congo Red Removal Property**.” ChemistrySelect, vol. 3, no. 41, 2018, pp. 11435–40, doi:10.1002/slct.201802067.

Moosavi, Seyed Mohamad, et al. “**Capturing Chemical Intuition in Synthesis of Metal-Organic Frameworks.**” Nature Communications, vol. 10, no. 1, Springer US, 2019, pp. 1–7, doi:10.1038/s41467-019-08483-9.

Remya, V. R., and Manju Kurian. “**Synthesis and Catalytic Applications of Metal–Organic Frameworks: A Review on Recent Literature.**” International Nano Letters, vol. 9, no. 1, Springer Berlin Heidelberg, 2019, pp. 17–29, doi:10.1007/s40089-018-0255-1.

Sargazi, Ghasem, et al. “**Rapid Synthesis of Cobalt Metal Organic Framework**.” Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, vol. 24, no. 4, 2014, pp. 786–90, doi:10.1007/s10904-014-0042-z.

Schlichte, Klaus, et al. “**Improved Synthesis, Thermal Stability and Catalytic Properties of the Metal-Organic Framework Compound Cu3(BTC)2**.” Microporous and Mesoporous Materials, vol. 73, no. 1–2, 2004, pp. 81–88, doi:10.1016/j.micromeso.2003.12.027.

Shan, Meixia, et al. “**Facile Manufacture of Porous Organic Framework Membranes for Precombustion CO2 Capture**.” Science Advances, vol. 4, no. 9, 2018, pp. 1–7, doi:10.1126/sciadv.aau1698.

Stock, Norbert, and Shyam Biswas. “**Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites**.” Chemical Reviews, vol. 112, no. 2, 2012, pp. 933–69, doi:10.1021/cr200304e.

Tranchemontagne, David J., et al. **“Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0**.” Tetrahedron, vol. 64, no. 36, 2008, pp. 8553–57, doi:10.1016/j.tet.2008.06.036.

Trickett, Christopher A., et al. "**The Chemistry of Metal-Organic Frameworks for CO2 Capture, Regeneration and Conversion**." Nature Reviews Materials, vol. 2, no. 8, Macmillan Publishers Limited, 2017, pp. 1–16, doi:10.1038/natrevmats.2017.45.

Valadez Sánchez, Elvia P., et al. "**α-Al2O3-Supported ZIF-8 SURMOF Membranes: Diffusion Mechanism of Ethene/Ethane Mixtures and Gas Separation Performance.**" Journal of Membrane Science, vol. 594, no. July 2018, Elsevier B.V., 2020, p. 117421, doi:10.1016/j.memsci.2019.117421.

Xu, Hangxun, et al. "**Sonochemical Synthesis of Nanomaterials." Chemical Society Reviews**, vol. 42, no. 7, 2013, pp. 2555–67, doi:10.1039/c2cs35282f.

Zhao, Xiang, et al. "**Metal–Organic Frameworks for Separation." Advanced Materials**, vol. 30, no. 37, 2018, pp. 1–34, doi:10.1002/adma.201705189.

CAPÍTULO 21

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO POR FIAÇÃO POR SOPRO A PATIR DE POLIACRILONITRILA

Data de aceite: 01/06/2021

Data de submissão: 06/05/2021

Lais Angelice de Camargo
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos/SP, Brasil
http://lattes.cnpq.br/6529712290982189

Monica Cristina Ferro Martins
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos/SP, Brasil
http://lattes.cnpq.br/1099571350313719

José Manoel Marconcini
Embrapa Instrumentação
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos/SP, Brasil
http://lattes.cnpq.br/5373845785326215

Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Embrapa Instrumentação
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos/SP, Brasil
http://lattes.cnpq.br/5839043594908917

RESUMO: Nanofibras de carbono são materiais que possuem ampla área de contato e boas propriedades térmicas. Por este motivo estas fibras são amplamente utilizadas em diversas áreas, como em aeronaves e indústria automotiva. Métodos como solução de fiação por sopro (FSS) e eletrofiação podem ser usados para a produção destas nanofibras. FSS é um método novo, simples, de baixo custo e efetivo para a produção de micro e nanofibras a partir de soluções poliméricas. Diversos estudos já foram realizados quanto à produção destas nanofibras a partir de eletrofiação, porém até o melhor de nosso conhecimento há poucos relatos em relação a esta produção a partir de FSS. Neste trabalho foram estudadas as melhores condições de solução polimérica a partir de reometria para a produção das nanofibras resistentes e com boas propriedades térmicas. Estas fibras foram caracterizadas a partir de propriedades físico-químicas, propriedades térmicas, bem como quanto às propriedades estruturais.

PALAVRAS - CHAVE: Nanofibras de Carbono, poliacrilonitrila, fiação por sopro em solução.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLETRILE CARBON NANOFIBRAS BY SOLUTION BLOW SPINNING

ABSTRACT: Carbon nanofibers are materials that have a wide contact area and good thermal properties. For this reason these fibers are widely used in many areas, such as in aircraft and automotive industry. Methods such as solution blow spinning (SBS) and eletrospinning can be used for the production of these nanofibers. SBS is a new, simple, low cost and effective method for the production of micro and nanofibers from polymer solutions. Several studies have already been carried out on the production of these nanofibers from eletrospinning, but to the best of

our knowledge there are few reports regarding this production from SBS. In this work the best polymer solution conditions were studied from rheometry to the production of resistant nanofibers with good thermal properties. These fibers were characterized from physical-chemical properties, thermal properties, as well as structural properties.
KEYWORDS: Carbon nanofibers, polyacrylonitrile, solution blow spinning

1 | INTRODUÇÃO

Nanofibras de carbono são amplamente produzidas a partir de poliacrilonitrila (PAN) dentre outros polímeros provindos de fonte não renovável. Estas fibras possuem propriedades como elevada resistência mecânica, baixa densidade, alta rigidez, baixa expansão térmica, que por definição possuem no mínimo 90% de carbono em sua composição e é considerada leve em relação a outros materiais, tornando um material importante para aplicação na indústria, como automobilística, aeroespacial, de energia eólica, baterias, capacitores e supercapacitores entre diversas outras (FOSTON et al., 2013; LAI et al., 2014; NORBERG et al., 2013; WANG et al., 2013).

Dentre os diversos processos de produção de nanofibras, métodos como eletrofiação têm sido amplamente estudados, já o método de solução por sopro em solução até o melhor de nosso conhecimento, na literatura não há estudos aprofundados nesta vertente. Solução por sopro em solução é um método simples, eficaz, de baixo custo, menor periculosidade e com maior taxa de produção de fibras se comparado com eletrofiação (MEDEIROS et al., 2009).

A poliacrilonitrila é um polímero atáctico e linear que possui 68% de carbono em sua composição e ligações C≡N (FRANK; HERMANUTZ; BUCHMEISER, 2012; HUANG, 2009; SHIN; JEUN; KANG, 2012). Vários trabalhos relatam a produção de nanofibras de carbono a partir de eletrofiação, como nos trabalhos de Kim, et al. 2007, Arshad et al. 2011 e Guo, et al. 2015 (ARSHAD; NARAGHI; CHASIOTIS, 2011; GUO et al., 2015; KIM et al., 2007). Este método permite produzir nanofibras de diâmetros entre 10nm até 10m a partir de soluções poliméricas (NATARAJ; YANG; AMINABHAVI, 2012). No caso de FSS, este método ainda foi pouco explorado para a produção de NNF de carbono. Com esta motivação, o presente trabalho teve como objetivo estudar e otimizar condições para a produção de nanofibras de carbono por fiação por sopro em solução (FSS) a partir de poliacrilonitrila (PAN).

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

A poliacrilonitrila (PAN) usada tem uma massa molecular em peso M_w=150 000 g/mol e fornecida pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda (São Paulo, SP, Brasil). O DMF (N,N-Dimetilformamida) usado obtida através da Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda (Diadema, SP, Brasil).

2.2 Estudo reológico de PAN

Soluções com concentração de 1 % a 12 % de PAN em DMF. Elas foram ensaiadas num reômetro Anton Paar Physica com uma geometria de cilindros concêntricos (23,8 e 27,6 mm de diâmetro e 40 mm de altura) em ensaios rotacionais. A temperatura de teste era de 25 °C. A medição de viscosidade foi feita por dois ensaios lineares sucessivos com taxa de cisalhamento entre 1 s^{-1} a 10 s^{-1} e 10 s^{-1} a 100 s^{-1} com um tempo de medição de um segundo por ponto.

2.3 Fiação por Sopro de Solução (FSS)

Soluções de PAN de várias concentrações foram preparadas para determinar as condições possíveis de fiação em FSS. Tempos de agitação de 2 horas foram usados para boa solubilização. As condições experimentais usadas foram: taxa de injeção de 9,2mL/Hr, pressão de 3 bar, distancia do coletor de 40 cm e concentrações variadas.

2.4 Tratamento Térmico

As nanofibras de PAN das três concentrações foram preparadas as etapas de estabilização e carbonização. A estabilização foi realizada em mufla com rampas de aquecimento de 10°C.min^{-1} de 25 até 270°C. A carbonização é realizada com rampa de aquecimento de 1°C.min^{-1} até 600°C e de 3°C.min^{-1} até 900°C em forno tubular e atmosfera inerte.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura equipado com um canhão de emissão de campo (FEG). As micrografias foram tratadas numericamente com o *software* ImageJ com o objetivo de estudar o diâmetros das fibras. As estatísticas nestas medições foram realizadas usando o *software* Origin.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Comportamento reológico do PAN em DMF

Foi traçada a representação gráfica da viscosidade contra a taxa de cisalhamento em duas partes para facilitar sua visualização numa escala linear na Fig. 1.

De acordo com os dados apresentados na Fig. 1, pode-se observar que de 1 % até 9 % de PAN, a solução apresenta uma viscosidade independante da taxa de cisalhamento. De 10 % para cima, observou-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento: o PAN apresenta um comportamento pseudoplástico a partir de uma concentração de 10 % em massa no DMF.

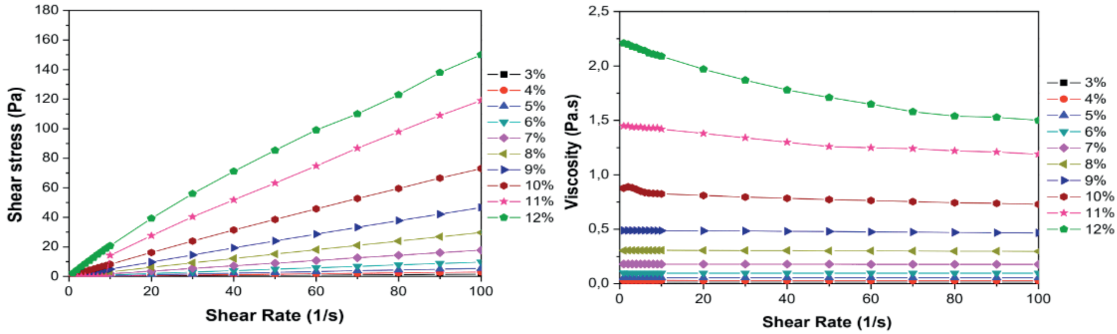


Figura 1. Representação gráfica da viscosidade contra a taxa de cisalhamento do PAN em DMF a diferentes concentrações

3.1.1 Diferentes tipos de regimes de diluição

Observando a viscosidade em função da concentração é possivel notar a diferença de viscosidade em função da taxa de cisalhamento a partir de 10 % (m/m). Observa-se uma evolução semelhante à observada na curva de Parize (2016) com PLA (DA SILVA PARIZE et al., 2016). Destacam-se o regime diluído de 1 até 5 %, o regime semi-diluído de 6 até 10 % e o regime concentrado de 11% para cima (DA SILVA PARIZE et al., 2016). Sabendo que o regime semi-diluído é o regime teoricamente mais adaptado, escolheu-se está faixa de concentração (6 – 8 %), acreditando-se que seja mais adaptada para fiação do PAN em DMF por FSS. Portanto, as soluções que foram possíveis fiar foi de 6 %, 8 % e 10%. Esta resposta corresponde com a faixa do regime semi-diluído. Foi suposto que uma concentração de 5% corresponde à fim do regime diluído, porém foi explicado na revisão bibliográfica que soluções no regime diluído podem também fiar se a resposta elástica do polímero for suficiente.

3.2 Estudo morfológico por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Quando compara-se as fibras formadas com as soluções de 6, 8 % (m/m), pode se observar um aumento do diâmetro médio de 393 nm para 648 nm, sendo duas vezes maior e para 10% (m/m) o diâmetro passa para aproximadamente 750 nm. Assim, quanto maior a concentração, maior o diâmetro das nanofibras produzidas. A Fig. 2 apresenta as micrografias de MEV das nanofibras nas três concentrações e as nanofibras de carbono produzidas através delas.

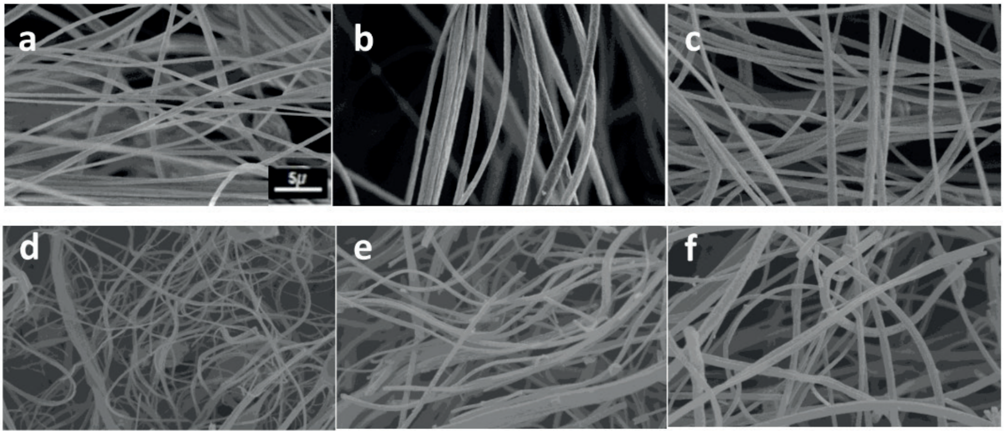


Figura 2. Micrografia de nanofibras (a, b ,c) - 6, 8 e 10% de poliacrilonitrila (d, e, f) - 6, 8 e 10% de carbono.

A partir da Fig. 2 é possível notar que o tratamento térmico das nanofibras as deixa mais quebradiças devido a evaporação da maior parte dos componentes, restando em geral apenas carbono em sua composição.

4 I CONCLUSÕES

As melhores concentrações para fiação das nanofibras foram determinadas a partir de reologia sendo o final do regime diluído e o regime semi-diluido entre (6-10%). Foram obtidas nanofibras de PAN pelo processo FSS e estas apresentaram, por análises de microscopia, diâmetros dentro do padrão para fibras de carbono, que é de algumas centenas de nanômetros. Os resultados encontrados, portanto, mostraram uma tendência similar à literatura, o que dá credibilidade e confiança aos resultados preliminares.

REFERÊNCIAS

ARSHAD, S. N.; NARAGHI, M.; CHASIOTIS, I. **Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile**. Carbon, v. 49, n. 5, p. 1710–1719, 2011.

DA SILVA PARIZE, D. D. et al. **Solution blow spinning: Parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions.** Journal of Materials Science, v. 51, n. 9, p. 4627–4638, 2016.

FOSTON, M. et al. **NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin.** Carbon, v. 52, p. 65–73, 2013.

FRANK, E.; HERMANUTZ, F.; BUCHMEISER, M. R. **Carbon fibers: Precursors, manufacturing, and properties**. Macromolecular Materials and Engineering, v. 297, n. 6, p. 493–501, 2012.

GUO, L. et al. **Fabricating series of controllable-porosity carbon nanofibers-based palladium nanoparticles catalyst with enhanced performances and reusability.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 400, p. 95–103, 2015.

HUANG, X. **Fabrication and properties of carbon fibers.** Materials, v. 2, n. 4, p. 2369–2403, 2009.

KIM, C. et al. **Synthesis and characterization of porous carbon nanofibers with hollow cores through the thermal treatment of electrospun copolymeric nanofiber webs.** Small, v. 3, n. 1, p. 91–95, 2007.

LAI, C. L. et al. **Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors.** Journal of Power Sources, v. 247, p. 134–141, 2014.

MEDEIROS, E. S. et al. **Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions.** Journal of Applied Polymer Science, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009.

NATARAJ, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. **Polyacrylonitrile-based nanofibers - A state-of-the-art review.** Progress in Polymer Science (Oxford), v. 37, n. 3, p. 487–513, 2012.

NORBERG, I. et al. **A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production.** Journal of Applied Polymer Science, v. 128, n. 6, p. 3824–3830, 2013.

SHIN, H. K.; JEUN, J. P.; KANG, P. H. **The characterization of polyacrylonitrile fibers stabilized by electron beam irradiation.** Fibers and Polymers, v. 13, n. 6, p. 724–728, 2012.

WANG, S. X. et al. **Lignin-Derived Fused Electrospun Carbon Fibrous Mats as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries.** Acs Applied Materials & Interfaces, v. 5, n. 23, p. 12275–12282, 2013.

CAPÍTULO 22

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO NA PRESENÇA DE UREIA

Data de aceite: 01/06/2021

João Otávio Donizette Malafatti
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.

Thamara Machado de Oliveira Ruellas
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

Letícia Ferreira Lacerda Schildt
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

Marcelo Ávila Domingues
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

Bruna Santostaso Marinho
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos, SP, Brasil.

Mariana Rodrigues Meirelles
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.
Instituto de Química, Universidade de São Paulo

Elaine Cristina Paris
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil.

RESUMO: Filmes biodegradáveis vêm sendo estudados devido ao baixo impacto negativo ao meio ambiente em relação às poliolefinas, sendo possível o emprego em diversos campos, como embalagens, agricultura, farmácia, entre outros. Dentre esta classe de polímeros, o amido possui um grande destaque por ser um polissacarídeo de baixo custo proveniente de fontes renováveis, como milho, batata e mandioca. Todavia, filmes biodegradáveis de amido possuem um grande desafio de aplicação devido às propriedades degradativas intrínsecas. Para que a utilização comercial seja possível, a transformação do amido em amido termoplástico (TPS) é uma alternativa extremamente promissora, uma vez que garante as propriedades mecânicas necessárias ao filme após o processamento. O TPS é obtido através da adição de plastificante ao amido, o qual exerce um papel de modificação na estrutura do polissacarídeo. São inúmeras as possibilidades de plastificantes empregados para a obtenção do TPS, dentre estas o glicerol, o ácido esteárico e a ureia. Todavia, a ureia destaca-se por apresentar uma menor toxicidade ao meio ambiente na

posterior degradação do polímero, além de ser proveniente de fontes renováveis e possuir um menor custo agregado, garantindo um bom custo-benefício ao produto final. Desta forma, o presente capítulo tratará do emprego da ureia como plastificante para obtenção de filmes de amido termoplástico, com foco no estudo das propriedades mecânicas finais do polímero.
PALAVRAS - CHAVE: Amido Termoplástico; Filmes; Ureia; Propriedades Mecânicas; Plastificantes.

ABSTRACT: Biodegradable films have been studied due to their low negative impact on the environment concerning polyolefins, making it possible to use them in several fields, such as packaging, agriculture, and pharmacy. Among this polymers class, starch stands out for being a low-cost polysaccharide from renewable sources, such as corn, potatoes, and cassava. However, biodegradable starch films have a great application challenge due to their intrinsic degradative properties. For its commercial use to be possible, the transformation of starch into thermoplastic starch (TPS) is an up-and-coming alternative since it guarantees the necessary mechanical properties to the film after its processing. TPS is obtained by adding a plasticizer to the starch, which plays a role in modifying the polysaccharide structure. There are countless possibilities of plasticizers that can be used to obtain TPS, among them glycerol, stearic acid, and urea. However, urea stands out because it is less toxic to the environment in the subsequent degradation of the polymer and coming from renewable sources. It has a lower aggregate cost, which guarantees an excellent cost-benefit to the final product. Thus, this chapter will discuss the use of urea as a plasticizer to obtain thermoplastic starch films, focused on studying the final mechanical properties of the polymer.
KEYWORDS: Thermoplastic Starch; Films; Urea; Mechanical Properties; Plasticizers.

Os polímeros sintéticos são amplamente utilizados na fabricação de diversos produtos como utensílios domésticos, brinquedos, embalagens, peças industriais e automobilísticas, entre outros, e são destinados a uma ampla gama de aplicações. Com o aumento da demanda, a produção desse material é crescente e, consequentemente, há um aumento na geração de resíduos de plástico sintético. Esses resíduos não são biodegradáveis, e permanecem por muitos anos na natureza, sendo uma fonte contínua de contaminação altamente preocupante (IBRAHIM et al., 2019). Em vista da dificuldade de degradação, a utilização de biopolímeros, obtidos através de fontes renováveis, vem sendo estudada como uma alternativa aos polímeros sintéticos, obtidos por meio de refinamento de petróleo, uma vez que os biopolímeros são menos impactantes ao meio ambiente e possuem menor custo energético.

Um dos biopolímeros que tem apresentado destaque é proveniente do amido, cujas propriedades e modificações serão destacadas neste capítulo. O amido é um polissacarídeo obtido por meio de fontes naturais como batata, milho e mandioca, e está disponível em grande quantidade. Ele é proveniente do resíduo do processamento na agricultura, e apresenta relativo baixo custo, além de ser biodegradável e biocompatível. É constituído por uma macromolécula que apresenta uma estrutura formada por duas unidades básicas: a amilose e a amilopectina, que são constituídas por unidades de glicose unidas por ligações

glicosídicas α-1,4 linear, e α-1,4 com ramificações em α-1,6 como apresentado na Figura 1. A ramificação da amilopectina é responsável pela semicristalinidade do biopolímero, sendo a proporção das unidades dependente da fonte utilizada (CORRADINI et al., 2005).

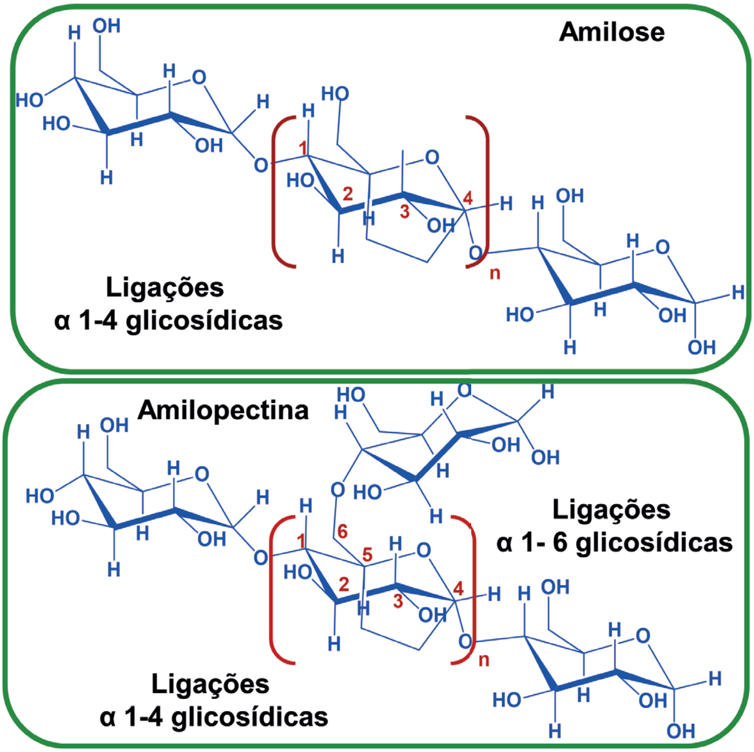


Figura 1 - Estrutura química da amilose e da amilopectina.

Fonte: Dos autores (2021).

Para aplicações em que o biopolímero de amido seja capaz de substituir os polímeros sintéticos, é necessário fazer a seleção de algumas características. Para muitos casos, a solubilidade em água é desejável, quando deseja-se manter a biodegradabilidade do material, como em aplicações em sistemas de liberação controlada de fertilizantes (VERSINO et al., 2020). Além disso, o amido também apresenta baixa resistência mecânica, e naturalmente sofre um fenômeno denominado de retrogradação, ou seja, o aumento da cristalinidade com o tempo, o que ocasiona uma piora da performance mecânica e de outras características físico-químicas iniciais obtidas após o processamento do amido (JIMÉNEZ et al., 2012).

Nesse âmbito, a inserção de materiais plastificantes na matriz polimérica de amido melhoram o desempenho mecânico do biopolímero, aumentando a flexibilidade do amido

por reduzir as fortes interações intermoleculares entre suas moléculas, dando mais mobilidade para as cadeias poliméricas, além de poderem alterar sua afinidade com a água (EDHIREJ et al., 2017).

A adição de plastificantes ocorre na etapa de processamento, na fase de gelatinização. Durante esse processo, a adição de plastificantes ocasiona a desestruturação e a quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, mediante uma variação de temperatura (fornecimento de energia), ocasionando a abertura das cadeias e o inchamento do amido. Assim, ocorre a formação de um amido termoplástico, do inglês *thermoplastic starch* (TPS), que é obtido por meio da adição do plastificante desejado (água, glicerol, ureia, entre outros), em uma faixa de temperatura entre 90°C a 180°C, como mostra a Figura 2.

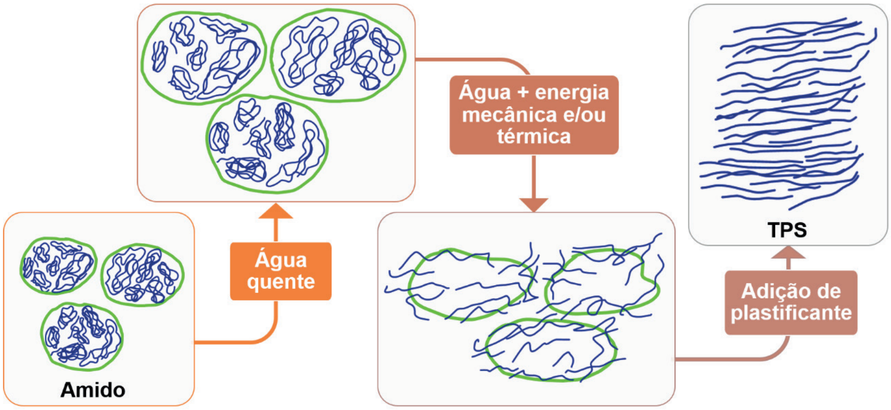


Figura 2: Processo de obtenção do amido termoplástico (TPS).

Fonte: Dos autores (2021).

Neste processo ocorre uma expansão da região amorfa, que age como uma força sob a região cristalina, levando ao colapso dos grânulos e, consecutivamente, provocando um aumento na viscosidade (WANG et al., 2013). Ao resfriar, com o passar do tempo, tanto as cadeias da amilose quanto as da amilopectina passam a se reorganizar, o que tende a ocorrer primeiramente com a amilose e, posteriormente, com a amilopectina, devido às diferenças estruturais (FU et al., 2015). Este fenômeno, chamado de retrogradação, altera as propriedades do material conforme o passar do tempo, e sua velocidade depende de diversos fatores, tais como o processamento, a quantidade de água presente, o modo de estocagem (temperatura e umidade), e se há presença de aditivos e reforços durante o processo (WANG et al., 2015).

Estas inserções no amido, tanto de reforços como modificadores, auxiliam na

melhoria das propriedades almejadas para a aplicação como biopolímero por também reduzirem a forte interação atrativa das moléculas de amilose e amilopectina do amido, que ocorrem por ligações de hidrogênio (IBRAHIM et al., 2019), além de conferirem maior flexibilidade ao material, melhorando sua resistência mecânica (ORTEGA-TORO et al., 2016). Assim, a partir da adição de plastificantes, além dos outros aditivos, é possível obter um produto com resposta comercial altamente desejável e que seja favorável ao meio ambiente.

Para o objetivo de estudo deste capítulo, serão considerados os materiais em forma de filme de amido termoplástico, uma vez que o amido pode ser acrescido de diversos materiais plastificantes, apresentando uma alta gama de alterações físicas e químicas em suas propriedades que podem ser utilizadas para diversas aplicações. Além disso, a forma de filme possui área superficial, desejável para produção de revestimentos, sistemas de liberação controlada, entre outros (MANIGLIA et al., 2019; VERSINO et al., 2019).

Como visto anteriormente, os plastificantes são altamente necessários como aditivos na matriz polimérica de filmes de amido, uma vez que, antes do tratamento, os materiais feitos puramente de amido são altamente quebradiços, com baixa flexibilidade e baixa resistência mecânica (JOUKI et al., 2013). Entretanto, as quantidades que devem ser adicionadas de plastificantes durante o processamento são controladas para garantir as propriedades adequadas do produto final, como a permeabilidade e a hidrofilicidade dos filmes, uma vez que a maior parte dos plastificantes possuem caráter hidrofílico. Caso a concentração de um determinado plastificante seja menor que o indicado para o material, normalmente menores que 20 g de plastificante para 100 g de amido, ocorre o efeito antiplastificante, em que a flexibilidade e a hidrofilicidade são diminuídas, uma vez que não são suficientes para o aumento de mobilidade molecular dos filmes de amido (SHIMAZU et al., 2007). Além disso, quantidades muito elevadas de plastificante também devem ser evitadas para a aplicação em filmes, uma vez que o material pode passar a se comportar como gel ou pasta (WANG et al, 2014).

Dentre os plastificantes mais utilizados para reforçar biopolímeros estão os polióis, principalmente glicerol, sorbitol e xilitol, além de ureia, frutose, glicose e sacarose, trietilenoglicol e trietanolamina, uma vez que possibilitam a produção de filmes biodegradáveis e mais flexíveis (EDHIREJ et al., 2017). Um dos plastificantes de alto interesse é a ureia, uma vez que apresenta baixo custo agregado, é proveniente de fontes renováveis e possui baixa toxicidade, além de ser considerada uma das maiores fontes de fertilizantes nitrogenados (RYCHTER et al., 2016).

Além disso, a ureia apresenta boa atuação como plastificante em filmes de amido, devido à presença de dois grupos amina e um grupo carbonila, melhorando as propriedades mecânicas devido às suas fortes interações com amido (TIAN et al, 2019). Entretanto, como visto anteriormente, a análise da quantidade de ureia utilizada como plastificante é imprescindível, para que não ocorram efeitos negativos nas propriedades mecânicas dos

filmes de amido termoplástico.

Wang et al. (WANG et al., 2014) caracterizaram filmes de amido com ureia como plastificante e os classificaram em três diferentes conjuntos, conforme a quantidade em massa adicionada de ureia. Para o primeiro conjunto, com uma porcentagem mássica de ureia adicionada menor que 10%, observou-se um efeito antiplastificante. Esse efeito foi relacionado à captura da ureia pelo polímero através de ligações de hidrogênio. Foi observado, para esse conjunto, uma melhora na resistência à tração e um alongamento reduzido de ruptura. Para porcentagem mássicas entre 10% e 30%, no segundo conjunto, houve um efeito efetivo do plastificante, uma vez que se observou as moléculas livres da ureia atuando nos filmes de amido. Para esse caso, houve diminuição na resistência à tração e um aumento no alongamento de ruptura. A Figura 3 esquematiza os efeitos antiplastificante e plastificante para a ureia, que estão correlacionados aos resultados encontrados para o primeiro e segundo conjuntos mencionados, respectivamente. Já para porcentagens mássicas maiores que 30% de ureia, houve uma separação de fases macroscópica, com uma supersaturação de ureia nos filmes de amido. Neste último conjunto, as propriedades de tração e ruptura foram impactadas negativamente.

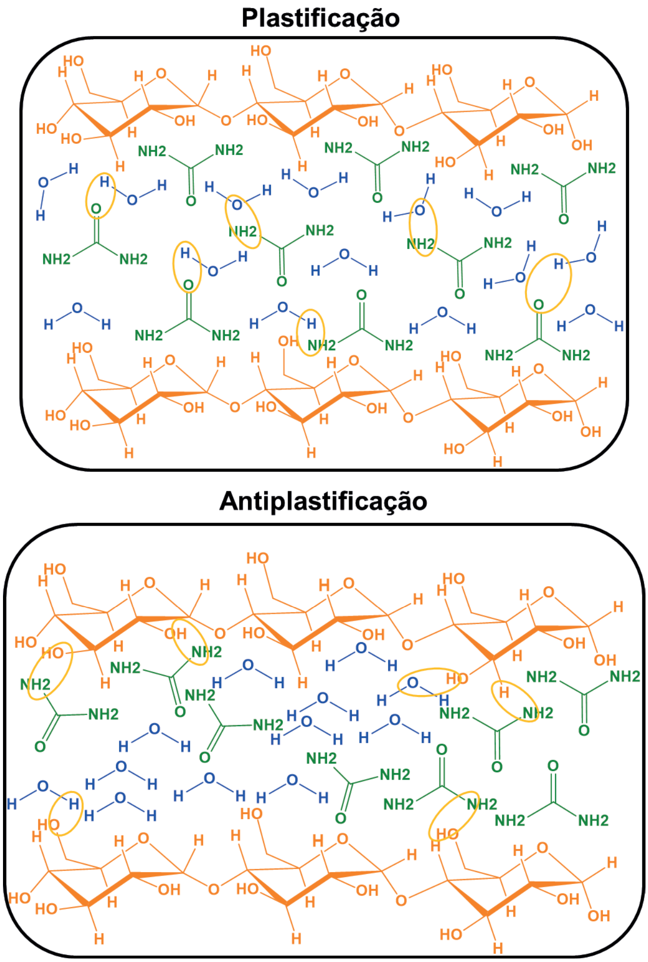


Figura 3: Interações plastificantes e antiplastificantes entre ureia e amido.

Fonte: Dos autores (2021).

Outros estudos realizados com ureia também mostram comportamentos semelhantes. Pyshpadass et al. (PYSHPADASS et al., 2008) desenvolveram estudos variando as quantidades de ureia em filmes de amido termoplástico. Embora seja natural que surja a hipótese de que maiores concentrações de plastificante garantirão melhores propriedades mecânicas ao filme, o efeito contrário foi comprovado pelos autores, o que corrobora os resultados obtidos por Wang et al. (WANG et al., 2014). Elevadas quantidades de ureia na formulação causam um bloqueio na estrutura do filme, interferindo nas interações entre as cadeias do amido, o que leva ao aumento do volume livre e, consequentemente, uma piora nas propriedades mecânicas almejadas para o filme (PYSHPADASS et al., 2008).

Os mesmos autores também exploram a comparação entre a ureia e outros dois

plastificantes (glicerol e ácido esteárico) com relação ao decaimento da resistência mecânica do filme em função da concentração de plastificante, sendo que a ureia apresentou o maior impacto positivo nas resistências mecânicas dos filmes, o que pode ser explicado pelo seu baixo peso molecular em comparação a outros plastificantes. Eles constataram que, para a extrusão de filmes de amido flexíveis, utilizando ureia como único plastificante em altas concentrações, ela se decompõe com o aumento da temperatura, liberando amônia e biureto. Sendo assim, concluíram que era necessário a utilização de pelo menos 20% de outro plastificante, no caso o glicerol.

Gamarano et al. (GAMARANO et al., 2020) limitaram a concentração máxima de ureia em 10%, e produziram filmes de amido termoplástico por extrusão com glicerol e ureia como plastificantes, fixando a proporção 75:30 (m/m) de amido/glicerol, e variando a quantidade de ureia em massa (1,5 e 10%) para avaliar como a presença afetaria a estrutura cristalina e gelatinização do amido no processo de extrusão. Eles constataram que a presença de ureia facilita a gelatinização do amido e sugeriram que induz a cristalização da amilose por deixar mais glicerol livre. Durante a gelatinização, os plastificantes eliminam interações amido-amido, que são substituídas por interações amido-plastificante, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e diminuindo a entalpia de gelatinização (ZUO et al., 2015). Eles concluíram que a mistura de glicerol e ureia é melhor plastificante do que apenas glicerol e que, com o aumento da concentração de ureia, a plastificação ocorre mais facilmente. Isso pode ser atribuído ao fato das ligações amido-ureia serem mais fortes do que as ligações amido-glicerol, devido aos grupos amino duplos da ureia que podem ligar-se de forma mais estável às moléculas de amido (IVANIČ et al., 2017). Garamano et al. (GAMARANO et al., 2020) também constataram que a ureia contribui para a hidratação dos filmes sendo que, abaixo da concentração de 10%, a ureia age nos filmes como antiplastificante, por interagir com o amido via ligações de hidrogênio, assim como comprovado por outros estudos similares citados anteriormente, e ilustrados na Figura 3.

A maneira como diferentes plastificantes afetam as propriedades estruturais e mecânicas do amido foi estudada por diversos autores. Edhirej et al. (EDHIREJ et al, 2017) constataram que a absorção de umidade e a solubilidade em água dos filmes de amido aumentaram com a adição dos plastificantes frutose, ureia, trietilenoglicol e trietanolamina. Ibrahim et al. (IBRAHIM et al., 2019) avaliaram o efeito da adição de 0%, 25%, 40% e 55% (m/m) de frutose, sorbitol e ureia como plastificantes em filmes à base de amido de milho. Eles observaram que a presença destes plastificantes aumentou a espessura e a retenção de água, bem como a solubilidade, sendo que para a ureia este efeito foi mais perceptível. Além do fato dos plastificantes estudados pelos autores serem hidrofílicos, a adição deles no processo diminui a interação entre as moléculas de polímero, o que facilita a entrada de água pelo distanciamento das cadeias poliméricas.

Uma vez que as análises discutidas até aqui são indicativas do potencial favorável de aplicação de filmes de amido em presença de ureia na área de biopolímeros, é

importante ressaltar as propriedades gerais dos materiais obtidos, sobretudo com relação às propriedades mecânicas, que são imprescindíveis e decisivas na escolha da aplicação para esses materiais.

Nesse âmbito, alguns estudos podem ser mencionados para a discussão dessas propriedades. Ibrahim e colaboradores (IBRAHIM et al., 2019) indicam que o desempenho mecânico de biopolímeros à base de amido termoplástico é afetado por diversos fatores, como a origem, ou seja, a razão amilose/amilopectina, as circunstâncias ambientais (temperatura e umidade), os métodos de processamento, bem como os tipos e concentrações de plastificantes. Os autores avaliaram as propriedades mecânicas dos filmes a base de amido proveniente do milho, a partir de ensaios de tração e do módulo de Young. Foi observado que a resistência à tração dos filmes diminuiu com o aumento da concentração de plastificante de 25% a 55% (m/m). Os resultados obtidos para 25% de plastificante foram de 6,8 MPa para a frutose, 4,52 MPa para o sorbitol e 0,62 MPa a ureia nos filmes a base de amido. A ureia apresentou os menores valores para ambas as concentrações estudadas. Com o aumento da concentração de plastificante, as ligações de hidrogênio entre o amido e as moléculas de plastificante se tornam mais fracas, sendo bem mais fortes quando o teor de plastificante é menor.

Edhirej et al. (EDHIREJ et al., 2017) estudaram a concentração de plastificantes, dentre eles a ureia, na formulação dos filmes de amido proveniente de mandioca, com concentrações de plastificante de 30%, 45% e 60% (m/m). Para todos os plastificantes utilizados (frutose, ureia, trietilenoglicol e trietanolamina) houve significativa diminuição na resistência à tração com o aumento da concentração de plastificante, sendo o melhor resultado obtido para 30% de frutose (resistência a tração de 4,7 MPa e módulo de Young de 69 MPa), e o menor valor obtido para 60% de trietanolamina como plastificante (resistência à tração aproximadamente de 0,1 MPa e módulo de Young próximo a zero). A ureia apresentou resistência à tração de aproximadamente 0,8 MPa na concentração de 30% e módulo de Young de aproximadamente 8 MPa.

Zuo et al. (ZUO et al., 2015) avaliaram plastificantes (30% m/m) com aminas (formamida e ureia) e com álcoois (etilenoglicol, glicerol, sorbitol) para preparação de filmes amido (proveniente do milho) termoplástico, e concluíram que as aminas são melhores plastificantes que os álcoois, e os resultados experimentais mostraram que a formamida apresentou maior grau de plastificação por ter menor peso molecular. Quanto maior o grau de plastificação, mais ligações de hidrogênio intra e intermoleculares do amido foram destruídas, sendo observada a diminuição da resistência à tração, aumento na elongação e absorção de água. A ureia, porém, em determinadas concentrações, pode tornar o amido termoplástico mais duro e quebradiço, uma vez que recristaliza no amido termoplástico.

Maniglia et al. (MANIGLIA et al., 2019), estudaram como a forma de isolamento do amido afeta as propriedades estruturais e mecânicas durante a produção de filmes para revestimento de alimentos sensíveis à oxidação. É importante destacar que é necessário

avaliar qual plastificante é mais adequado para cada tipo de amido dependendo do método utilizado para seu isolamento. Utilizando uma concentração de plastificante de 19% (m/m), os autores concluíram que para amido de babaçu isolado por via ácida ou alcalina, é preferível o uso de plastificantes como glicerol e ureia, que possuem baixo peso molecular, e produzem filmes mais solúveis em água e menos cristalinos. Para amido isolado em meio aquoso, com maior conteúdo de amilose, plastificantes como glicose e sorbitol, que apresentam mais grupos -OH na estrutura são mais eficientes, devido a maiores interações intermoleculares por ligações secundárias de pontes de hidrogênio. O material que apresentou melhor resistência mecânica foi o amido isolado em água e plastificado com glicerol (63 MPa), porém seu valor de elongação foi de 0,7%. Utilizando a ureia como plastificante, para o amido isolado em meio ácido e básico, obtiveram uma resistência à tração de 15,9 MPa (elongação de 2,1%) e 16,7 MPa (elongação de 2,4%), respectivamente. Já, para amido isolado em água, obtiveram uma resistência à tração de 25,1 MPa e elongação de 1,2%.

Tendo em vista a grande gama de plastificantes a serem aplicados e como eles podem apresentar resultados diferentes, Ivanič et al. (IVANIČ et al., 2017) destacaram a necessidade de se aumentar os esforços na avaliação do efeito sinérgico do uso de dois ou mais plastificantes. Eles avaliaram o uso de glicerol, um aditivo muito comum para o amido, e ureia, devido às fortes ligações de hidrogênio que ela pode formar com amido. Mantendo-se a porcentagem de plastificantes em 60% e aumentando a concentração de ureia, houve um aumento na resistência à tração de 0,3 para 1,4 Mpa. Ao retirar o glicerol, o valor de resistência a tração passou a ser de 15,7 MPa, mas o valor de elongação na ruptura caiu 32%, o que mostra que o material é frágil, porém ainda apresenta dureza significativa se comparado a outros biopolímeros como o ácido polilático.

As propriedades mecânicas e estabilidade de armazenamento de filmes de amido de mandioca reforçados com partículas de bagaço de mandioca e plastificados com diferentes quantidades de ureia foram estudados por Versino e colaboradores (VERSINO et al., 2019). Eles observaram que a resistência à tração inicial, com relação ao filme de amido reforçado com bagaço de mandioca, diminui com o aumento da concentração em massa de ureia, tornando o material mais flexível e aumentando a deformação de elongação. Com uma concentração de ureia de 37,5% (m/m) obteve-se o material mais flexível, e com 50% (m/m) de ureia houve aumento na resistência à tração, porém diminuição na elongação. Estes resultados destacam a eficiência da ureia em atuar como plastificante e reforçam as informações afirmadas por Wang et al. (WANG et al., 2014) de que, em concentrações mais altas, a ureia atua distanciando as cadeias poliméricas e aumentando a absorção de água. Após 30 dias de armazenamento, as amostras apresentaram comportamentos bem diferentes, com redução da resistência à tração, devido ao aumento da cristalinidade, e este efeito foi mais significativo para as amostras com 25% de ureia em massa. Filmes com maior quantidade de ureia, de 37,5% e 50% em massa, apresentaram menor cristalização

do amido com o passar do tempo devido à maior quantidade de ureia entre as cadeias poliméricas, que dificultam seu alinhamento.

Os filmes de amido termoplásticos obtidos em presença de ureia, considerando todas as propriedades favoráveis previamente discutidas, podem ser usados em diversas aplicações, com destaque para o uso na área de fertilizantes para controle de liberação de nutrientes. Os fertilizantes proporcionam aumento da produtividade das culturas, sendo o nitrogênio um nutriente imprescindível na lavoura. Diversos fertilizantes nitrogenados são amplamente aplicados e estudados devido a relevância para o rendimento da colheita. Fertilizantes contendo ureia como fontes de nitrogênio podem ser revestidos em filmes de amido, proporcionando uma liberação prolongada deste macronutriente.

Xiao et al. (XIAO et al., 2017) produziram filmes de amido modificados por ureia promovendo a liberação lenta do fertilizante. Polímeros superabsorventes contendo amido foram preparados empregando-se um reômetro de torque. Dois métodos foram empregados; primeiro o amido foi modificado e posteriormente a ureia foi adicionada. O outro método constituiu em acrescentar a ureia concomitantemente à reação do amido. Os resultados indicaram que a quantidade de liberação excedeu 80% após 30 dias, quando comparados ao filme puro, e a liberação perdurou após 40 dias.

Rychter et al. (Rychter et al., 2016) obtiveram filmes de amido plastificados com ureia também para serem aplicados como fertilizantes. Os filmes foram obtidos pelo método de extrusão e os resultados evidenciaram o crescimento das plantas do tipo *Avena Sativa* e *Raphanus*. Os autores destacam as diversas vantagens para a agricultura na utilização desses filmes, sendo algumas delas a redução de perda de umidade, a atuação como fonte de nitrogênio, a biodegradabilidade e a diminuição do tempo de aplicação agrícola.

Versino e colaboradores (VERSINO et al., 2020) avaliaram filmes de amido e bagaço de mandioca contendo ureia nas concentrações de 25% e 37,5% (m/m) para liberação controlada de nitrogênio sobre plantação de tomate em crescimento. Eles obtiveram um sistema eficiente de dosagem de ureia, fácil de implementar para mudas em estufa com crescimento rápido, com uma melhor performance para os filmes com 25% de ureia.

Por fim, é possível concluir, a partir das propriedades mecânicas destacadas no capítulo, bem como seus resultados de atuação altamente favoráveis, sobretudo na área de fertilizantes, que os filmes de amido termoplástico em presença de ureia são uma alternativa promissora em detrimento dos polímeros sintéticos. Os filmes de TPS em presença de ureia, embora estudados há algum tempo, ainda têm altas perspectivas de ampliação de conhecimento, sobretudo com relação às melhorias das propriedades mecânicas. Esses filmes biopoliméricos são de grande destaque, uma vez que apresentam uma alta gama de aplicações, propriedades mecânicas eficientes, biodegradabilidade e excelente custo-benefício de confecção.

REFERÊNCIAS

CORRADINI, E. et al. Estudo Comparativo de Amidos Termoplásticos Derivados do Milho com Diferentes Teores de Amilose. **Polímeros> Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 268–273, 2005.

EDHIREJ, A. et al. Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. **Starch/Staerke**, v. 69, n. 1–2, p. 1–11, 2017.

FU, Z. et al. Effect of food additives on starch retrogradation: A review. **Starch/Staerke**, v. 67, n. 1–2, p. 69–78, 2015.

GAMARANO, D. DE S. et al. Crystal structure transformations in extruded starch plasticized with glycerol and urea. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 9, p. 4971–4992, 2020.

IBRAHIM, M. I. J. et al. Physical, thermal, morphological, and tensile properties of cornstarch-based films as affected by different plasticizers. **International Journal of Food Properties**, v. 22, n. 1, p. 925–941, 2019.

IVANIČ, F. et al. Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. **European Polymer Journal**, v. 93, n. March, p. 843–849, 2017.

JIMÉNEZ, A. et al. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.

JOUKI, M. et al. Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 39–46, 2013.

MANIGLIA, B. C. et al. Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods? **Food Hydrocolloids**, v. 89, n. August 2018, p. 143–152, 2019.

ORTEGA-TORO, R. et al. Thermoplastic Starch: Improving their Barrier Properties. **Agronomía Colombiana**, v. 34, n. 1Supl., p. S73–S75, 2016.

PYSHPADASS, H. A.; MARX, D. B.; HANNA, M. A. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. **Starch/Staerke**, v. 60, n. 10, p. 527–538, 2008.

RYCHTER, P. et al. Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 127–138, 2016.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79, 2007.

TIAN, Y. et al. Microfibrillated cellulose modified with urea and its reinforcement for starch-based bionanocomposites. **Cellulose**, v. 26, n. 10, p. 5981–5993, 2019.

VERSINO, F.; URRIZA, M.; GARCÍA, M. A. Eco-compatible cassava starch films for fertilizer controlled-release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 302–307, 2019.

VERSINO, F.; URRIZA, M.; GARCÍA, M. A. Cassava-based biocomposites as fertilizer controlled-release systems for plant growth improvement. **Industrial Crops and Products**, v. 144, n. May 2019, p. 112062, 2020.

WANG, J. L.; CHENG, F.; ZHU, P. X. Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 1109–1115, 2014.

WANG, S. et al. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.

WANG, S.; COPELAND, L. Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: A review. **Food and Function**, v. 4, n. 11, p. 1564–1580, 2013.

XIAO, X. et al. One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 607–616, 2017.

ZUO, Y. et al. Thermoplastic starch prepared with different plasticizers: Relation between degree of plasticization and properties. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 30, n. 2, p. 423–428, 2015.

CAPÍTULO 23

QUÍMICA FORENSE: DESMISTIFICANDO AS ANÁLISES CRIMINALÍSTICAS CINEMATOGRÁFICAS

Data de aceite: 01/06/2021

Data de submissão: 25/03/2021

Anna Maria Deobald
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha - *Campus* Panambi
Panambi – RS
http://lattes.cnpq.br/4155945975649069

Maísa Silveira
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha - *Campus* Panambi
Panambi – RS
http://lattes.cnpq.br/9162918895659994

Aline Machado Zancanaro
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha - *Campus* Panambi
Panambi – RS
http://lattes.cnpq.br/5586726444452426

RESUMO: O presente trabalho tem o intuito de discorrer acerca dos principais métodos de análise utilizados pela área da criminalística na Química Forense. Objetiva-se elucidar questões sobrepostas na sociedade por meio de séries e filmes televisivos criminalísticos, a partir de uma análise teórica baseada em artigos científicos. Ainda, pretende-se desmistificar a ficção do cinema, expondo explicações coerentes ao utilizar-se saberes químicos na busca por respostas concretas, nessa curiosa área de atuação. A pesquisa mostrou-se eficaz pois demonstra de forma concisa e explicativa, as técnicas frequentemente utilizadas pela perícia criminal, instruindo telespectadores a obter uma visão mais fidedigna desta ciência. Além de mostrar a grande importância que essas análises têm no bem comum da população.

PALAVRAS - CHAVE: Química Forense. Criminalística. Análise.

FORENSIC CHEMISTRY: DEMYSTIFYING CINEMATOGRAFIC CRIMINALISTIC ANALYSIS

ABSTRACT: The present work aims to discuss the main methods of analysis used by the criminalistic area of forensic chemistry. The objective is to elucidate overlapping questions in society through criminalistic television series and films, based on a theoretical analysis based on scientific articles. Yet, it is intended to demystify the fiction of cinema, exposing coherent explanations when using chemical knowledge in the search for concrete answers, in this curious area of activity. The research proved effective because it demonstrates in a concise and explanatory way the techniques often used for criminal expertise, instructing viewers to obtain a more reliable view of this science. Besides showing the great importance that these analyses have in the common good of the population.

KEYWORDS: Forensic Chemistry. Criminal. Analyze.

1 I INTRODUÇÃO

A química forense consiste em um ramo das ciências forenses, que integra a área científica, tal como o setor de química, biologia,

geologia, medicina legal e toxicologia, além da área humana, constituída por sociologia, psicologia e direito. Ela tem como finalidade atender aspectos legais ou judiciais, com base em conhecimentos prévios.

A partir dessa conceituação, pode-se destacar múltiplas áreas em que o químico forense é essencial, como a perícia criminal ou ambiental, segurança do trabalho, consumo de drogas lícitas e ilícitas, adulterações em bebidas e combustíveis, análise de alimentos e fármacos, praguicidas, etc. Alicerçado a cada área, existem diversas possibilidades de serviços a serem prestados e, consequentemente, de métodos e análises indicados para resolução de cada caso específico.

Portanto, o presente artigo propõe uma discussão teórica, que tem como base variadas pesquisas bibliográficas e revisões de literatura. O tema foi escolhido pensando na abordagem midiática que a perícia criminal obteve recentemente, tal como, o popular programa televisivo "*Crime Scene Investigation (CSI)*", e o quanto os jovens foram instigados a considerá-la como opção de carreira.

Atualmente existe uma grande expectativa quanto a resolução de crimes em julgamentos, de que todo crime deverá apresentar evidências e ser solucionado facilmente, essa expectativa vem sendo chamada por especialistas de *Efeito CSI*. Contudo, a grande maioria dos julgamentos ainda não usa aspectos forenses e, muitas vezes, uma elucidação como a vista em séries de televisão não é obtida. Alguns casos foram até questionados porque muitos já foram condenados injustamente por erros que foram cometidos por peritos devido a cena do crime ter sido modificada.

Este capítulo tem por objetivo apresentar essa área da criminalística, bem como os métodos analíticos aplicados à perícia criminal, como meio de provas, para elucidação de fatos, no âmbito judicial. A exposição do conteúdo será organizada em três partes, sendo elas, introdução, referencial teórico e conclusão.

2 | REFERENCIAL TEÓRICO

O prelúdio da química forense como suporte em investigações criminalísticas se desenvolveu a partir de contribuições de diversos cientistas, dentre eles, o principal, Mateo José Buenaventura Orfila Rotger, também conhecido como "pai da toxicologia".

Orfila foi responsável por desvendar os frequentes casos de morte por envenenamento na Idade Média. Ele adequou o "teste de Marsh", desenvolvido por James Marsh, entretanto insuficientemente eficaz, e descobriu a causa mortis do caso LaFarge, no qual uma esposa foi condenada por envenenar o marido com arsênio. Neste caso, o teste havia dado negativo na análise do conteúdo do estômago, porém ao realizar na comida e na louça obteve-se o resultado positivo, demonstrando a efetividade do teste de Marsh. (FARIAS, 2010)

A partir dessa descoberta outras técnicas foram criadas e aperfeiçoadas por distintos

cientistas, que vieram a ganhar destaque. Como exemplo do químico francês Jean Servais Stass, com um método que detectava a presença de nicotina em tecidos cadavéricos.

Entretanto, a criminalística propriamente dita, teve início com Hans Gross, um promotor de Justiça e mais tardiamente professor de Direito Penal. Gross foi o responsável por cunhar os termos "criminalística" e "criminologia", após perceber falhas no sistema de investigação e justiça, que se baseava em provas insuficientes e na prática da tortura como evidência dos fatos. (DI VITTA; MOTA, [2012]; RABESCHINI, 2014)

Tendo em vista as injúrias observadas, Gross escreveu uma obra que tinha como objetivo o estudo dos casos criminológicos. Esse propósito teria derivado da pesquisa e análise de vestígios (provas) e os respectivos resultados, advindos de métodos científicos comprovadamente eficientes.

Hodiernamente existem diversas técnicas utilizadas para o estudo de casos, dentre os métodos analíticos mais conhecidos e utilizados estão a cromatografia, espectrometria de massa, utilização do Luminol e datiloscopia.

3 | CROMATOGRAFIA

A Cromatografia é um método físico-químico de separação de misturas a partir da velocidade ou distribuição diferenciada dos componentes.

> Devido à alta precisão e confiabilidade dessas técnicas, elas são muito utilizadas na detecção ou separação de substâncias que estão em pequenas quantidades em uma mistura. Assim, na área médica a cromatografia tem grande utilização na toxicologia, seja para monitorar o uso de medicamento ou para o seu uso na ciência forense, dosando drogas de abuso e auxiliando a elucidar crimes. (GOULART, 2012, p.2)

A técnica contém duas fases, sendo elas a fase móvel e a estacionária (fase fixa), que divergem conforme os diferentes tipos de interação dos compostos analisados. A partir disso faz-se a respectiva escolha do método aplicado, que pode ser realizado de forma planar ou em coluna.

Atualmente, na maioria opta-se pela utilização da cromatografia em coluna, com o uso de equipamentos laboratoriais avançados e precisos. A fase estacionária, a amostra e a fase móvel são inseridas na coluna, em seguida os componentes da mistura passarão a deslocar-se com velocidades distintas, por fim poderão ser coletados separadamente, com o apoio de um coletor de frações. Como observa-se na figura 1.

Além disso, a cromatografia em coluna é líquida quando a fase móvel for um líquido, enquanto a fase estacionária, pode ser um líquido não volátil ou um sólido. Quando há uma interação líquido-líquido ocorre um equilíbrio de partição, isto é, há a separação dos compostos com base na diferença de solubilidade dos componentes da fase móvel e estacionária. Quando a fase estacionária for sólida ocorre a adsorção, na qual os compostos

são separados a partir da interação eletrostática.

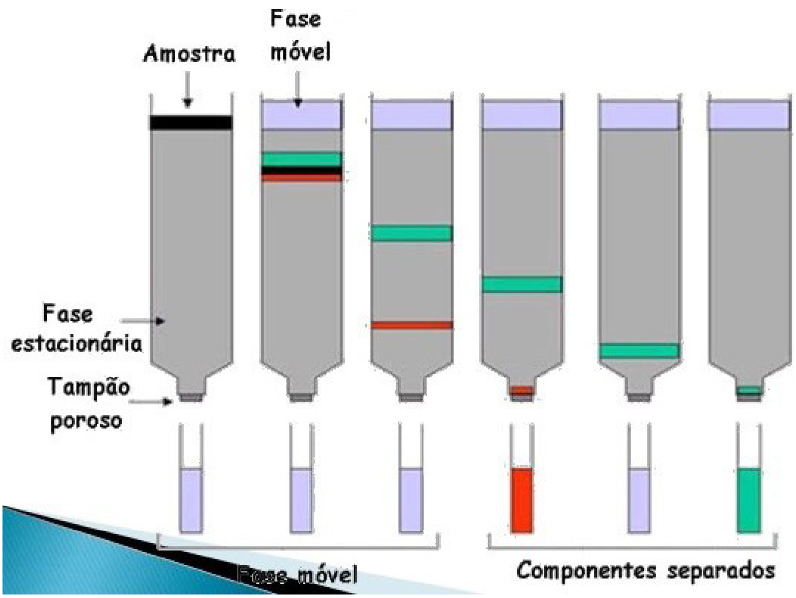


Figura 1: Cromatografia em coluna

Fonte: Fernando Acosta Gómez (2008)

Por conseguinte, a cromatografia gasosa ocorre quando a fase móvel estiver em estado gasoso, e a fase estacionária for líquido não volátil ou sólido. Quando existe interação gás-líquido, ocorre equilíbrio de partição, e gás-sólido resulta em equilíbrio de adsorção.

Com a utilização de um detector de frações é realizado o monitoramento da vazão de cada composto, que em seguida é transferido a um cromatograma ou gráfico, e por fim pode-se descobrir qual o composto químico presente na mistura analisada.

3.1 Espectrometria de massa (MS)

> No passado, uma análise baseada unicamente na MS era rara em investigações forenses. O uso da MS foi, em grande medida, limitado por sua capacidade de lidar somente com moléculas relativamente pequenas e voláteis, idealmente puras. Contudo, a MS moderna eliminou completamente essa inconveniência, sendo atualmente capaz de lidar com praticamente todos os tipos de moléculas em todos os tipos de matrizes e ambientes, mesmo quando os analitos alvos estão presentes em misturas químicas altamente complexas. (CÔRREA, 2015, p.27)

Quando em conjunto com a cromatografia gasosa, a espectrometria de massa torna-se ainda mais eficiente. Essa técnica é utilizada para o estudo de átomos, moléculas e fragmentos, que são ionizados e têm seus íons separados, com base em suas diferentes razões: massa/carga (m/z). Pode detectar a presença de drogas de abuso na urina, cabelo e sangue, confirmar suspeita de presença de substância tóxica em alimentos, observar se determinada substância foi inserida intencionalmente em determinados acidentes, tal como incêndios, entre tantas outros. (ROMÃO, 2010)

Para a análise utiliza-se um espectrômetro de massas, onde a amostra é introduzida. Essa inserção pode ser feita com um líquido, sólido ou gás, no entanto uma quantidade pequena da amostra deve estar previamente convertida em vapor, para que se forme um fluxo de moléculas, que serão submetidos a níveis mais baixos de pressão, variando de poucos milímetros de mercúrio a micrômetros de mercúrio. Para que o fluxo de entrada seja constante o vapor atravessa o escapamento molecular e, em seguida entra na câmara de ionização. No caso de a amostra ser não-volátil, utilizam-se outros métodos, como o da sonda direta. Ela é acoplada na ponta de uma sonda, que é inserida por meio de uma comporta em vácuo na câmara. A sonda pode sofrer aquecimento, para que o vapor da amostra seja liberado próximo a fonte de ionização.

> As unidades de injeção de amostra mais versáteis são construídas conectando-se um cromatógrafo a um espectrômetro de massa. Essa técnica de introdução de amostra possibilita que uma mistura complexa de componentes seja separada pelo cromatógrafo, e o espectro de massa de cada componente pode, então, ser determinado individualmente[...]. Na espectrometria de massa/cromatografia de gás (GC-MS), o fluxo gasoso que sai de um cromatógrafo é admitido, por meio de uma válvula, em um tubo, onde atravessa um escapamento molecular. Parte do fluxo gasoso é, então, admitido na câmara de ionização do espectrômetro de massa. Dessa forma, é possível obter o espectro de massa de todo componente de uma mistura injetada no cromatógrafo de gás. Na verdade, o espectrômetro de massa cumpre o papel de detector. Da mesma forma, a espectrometria de massa/cromatografia de líquido de alta performance (HPLC-MS, ou mais simplesmente LC-MS) acopla um instrumento de HPLC em um espectrômetro de massa por meio de uma interface especial. As substâncias que eluem da coluna HPLC são detectadas pelo espectrômetro de massa, e seus espectros de massa podem ser mostrados, analisados e comparados aos espectros padrão encontrados na biblioteca digital contida no instrumento. (LAMPMAN et al, 2016.p. 401)

Na câmara de ionização as moléculas são transformadas em íons em fase gasosa, que são acelerados por um campo eletromagnético. O método mais recorrente é a ionização por elétrons. Um feixe de elétrons com muita energia é emitido e colide no fluxo de moléculas, retirando um elétron e criando um cátion. Os íons são direcionados para as placas aceleradoras, com o apoio de uma placa repelente, com potencial elétrico positivo. Por ser aplicado uma diferença de potencial muito elevada nas placas aceleradoras, gera-se um feixe de íons positivos, que se desloca rapidamente.

Esse feixe de íons entra em um analisador de massa, onde os íons são separados de acordo com sua razão: massa/carga. Ao final, eles são contados pelo detector, a partir da produção de uma corrente relativa à quantidade de íons que o alcança. O resultado é registrado por um sistema de dados, que transfere o sinal em um gráfico. Esse processo está exposto na figura abaixo.

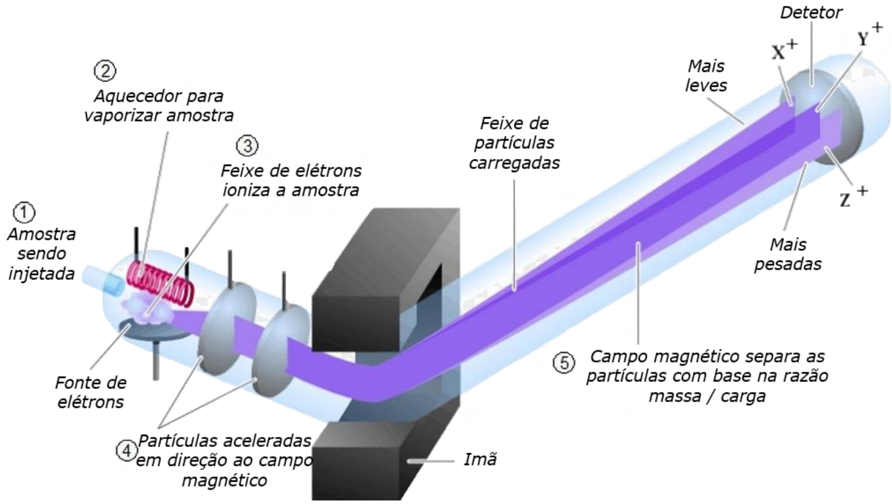


Figura 2: Espectrômetro de massas

Fonte: Carlos Alberto Teixeira (2014)

3.2 Luminol (LUM)

O Luminol é um reagente químico, formado por átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio ($C_8H_7N_3O_2$), diluído em um agente oxidante, geralmente o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Frequentemente é utilizado em análises forenses por sua propriedade quimioluminescente, isto é, a produção da luz proporcionada por uma reação química (Figura 3). Auxilia na descoberta do local em que o crime foi realizado, na identidade dos envolvidos a partir da análise de DNA, além da arma utilizada na execução do delito.

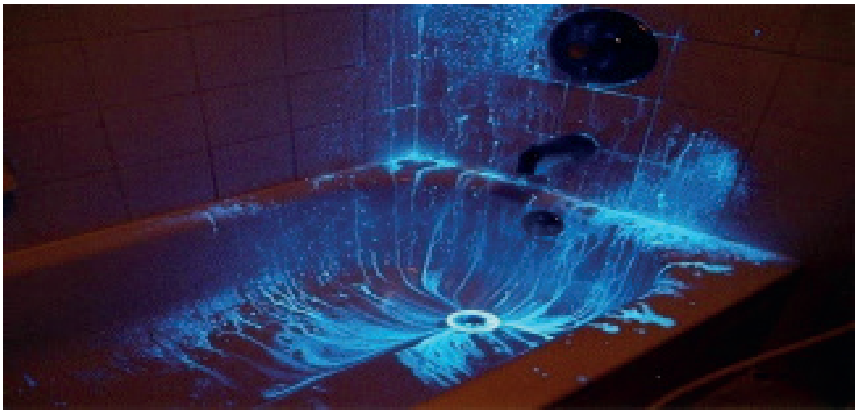


Figura 3: Luminol em contato com a hemoglobina

Fonte: Beatriz Brambilla (2019)

Um dos principais métodos para a obtenção do LUM é por meio da reação da hidrazina com o ácido 3-nitroftálico (Figura 4), mediante aquecimento com a posterior redução do grupamento nitro do 5-nitroftalhidrazina para a formação do produto final. (PAULA e VASCONCELLOS, 2017)

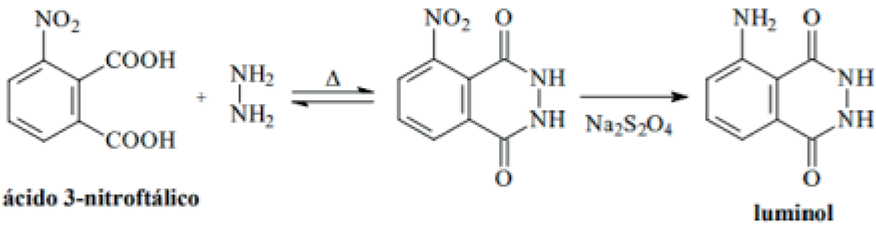


Figura 4: Síntese do Luminol

Fonte: Beatriz Brambilla (2019)

O reagente pode ser utilizado na detecção de fluidos humanos, como o sangue e o sêmen. É tão eficiente e sensível que pode detectar provas de crime em até seis anos após a limpeza dos vestígios, além de detectar o sangue em uma diluição de 1:1.000.000, em diversas superfícies, como madeira, azulejos, cerâmicas, laminados, etc. No momento de realização do teste o local analisado deve estar escuro para melhor observação da luz fluorescente após aplicação do LUM.

Para que a reação de quimioluminescência funcione e a luz fluorescente apareça é preciso que além do agente oxidante, utilize-se um meio aquoso, com solventes próticos ou dipolares apróticos. Além disso, um catalisador redox (como metais de transição),

preferencialmente em meio básico. Na detecção de sangue, o catalisador indicado é o íon ferro, presente nos grupos “heme” da hemoglobina. O mecanismo desta reação está representado na figura 5.

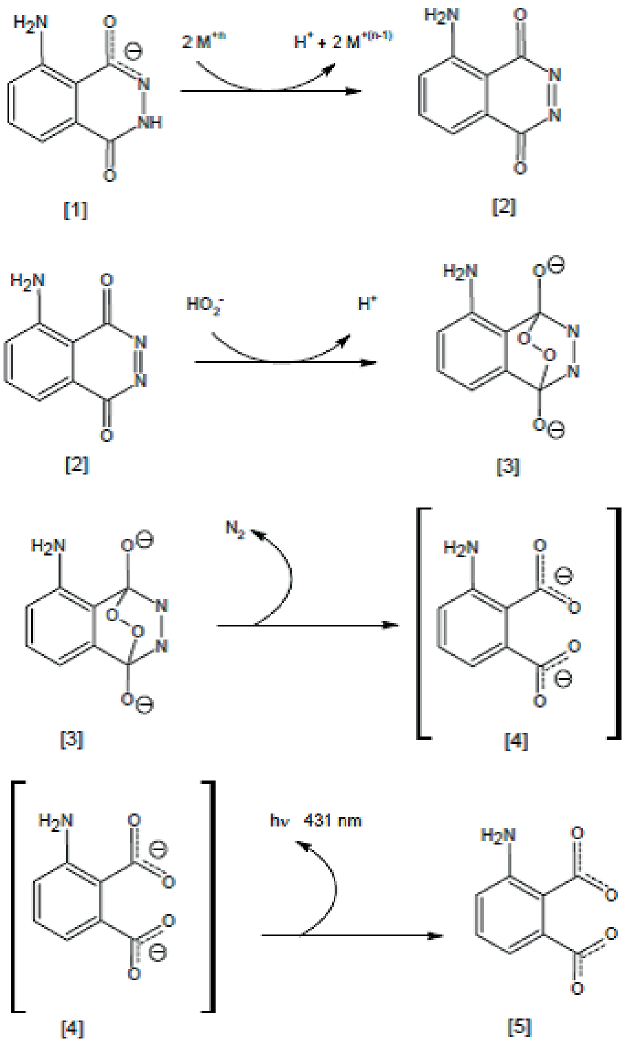


Figura 5: Reação de oxidação do luminol

Fonte: Ana Gabrielle do Nascimento Camara (2017)

O catalisador (íon ferro) oxida o LUM (composto 1, figura 5), convertendo-o em diazoquinona (composto 2), que em seguida sofre ataque pelo ânion proveniente do peróxido de hidrogênio hidrolisado, quebra a dupla ligação entre os nitrogênios e entre os

carbonos com os oxigênios, formando o endo-peróxido (composto 3). Esse, por sua vez, perde uma molécula muito estável de nitrogênio e forma o diânion do ácido 3-aminoftálico no estado excitado (composto 4). Quando o elétron excitado pela reação retoma ao estado fundamental, ele sofre liberação de fótons, por meio da emissão de energia em forma de luz (na cor azul), com aproximadamente 430 nm de comprimento de onda.

Apesar de toda sua eficiência, alguns fatores podem interferir na reação. Entre eles estão alvejantes, detergentes, desinfetantes/antissépticos com presença de permanganato de potássio ou iodo na sua composição e antioxidantes utilizados em alimentos e bebidas.

3.3 Datiloscopia

A datiloscopia é o processo de identificação de pessoas a partir da impressão digital, criado em 1891 por Juan Vucetich e introduzido na medicina legal no Brasil em 1903, trouxe aos métodos de identificação uma maior segurança. Baseia-se em um método prático e preciso, que auxilia na descoberta de quem esteve presente na cena do crime, tornando-os suspeitos e, mais tardiamente, podendo revelar o autor do caso em investigação, que ao tocar em um objeto ou local, deixa o formato das papilas dérmicas ou cristas no local por meio do suor de suas mãos. (PEREIRA, 2010)

O sistema Vucetich se baseia em três características, sendo elas, a perenidade das cristas papilares que se formam ainda no útero, elas perduram a vida inteira, não desaparecem e se regeneram, e cada ser humano tem um conjunto de cristas diferentes.

Existem variadas técnicas para detectar uma impressão digital oculta, a chamada impressão papilar latente (IPL), como a Técnica do Pó, do vapor de Iodo, do Nitrato de Prata, Cianoacrilato e Ninidrina. Sendo que a Técnica do Pó é mais de 90% das vezes optada nas perícias papiloscópicas. Neste capítulo trazemos três tipos de análise.

3.4 Técnica do Pó

Nesta técnica são utilizados pincéis e pó. Ela é efetiva quando a impressão for recente, isto é, de até 48 horas, pois nesse meio-tempo ainda há depósito de gorduras e água no local. Além do mais necessita ser realizada em uma superfície lisa como metal, vidro, plástico, ou em superfícies porosas, como papel e madeira sem tratamento.

O pó a ser utilizado na técnica deve ser escolhido levando em consideração a cor da superfície em que está à impressão digital, devendo contrastar com a mesma. A temperatura, umidade e o aspecto da área também interferem na escolha. Caso seja necessário a utilização de um pó de cor branca, pode-se optar pelo pó dióxido de titânio, composto também por caulin e talco. Se preciso um pó de cor preta uma boa opção seria o pó dióxido de manganês, composto também por óxido de ferro, negro-de-fumo e resina. Entretanto, como citado anteriormente, essa escolha varia de acordo com a natureza da superfície em análise.

Para a execução são necessários um pincel e muita cautela ao aplicar o pó previamente escolhido, para não prejudicar os resultados. Assim, ocorre interação entre o

pó e a água ou/e gorduras na superfície, revelando a visualização da IPL, que ocorre logo em seguida. Esta interação entre os compostos da impressão e o pó é de caráter elétrico, tipicamente forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. (AMICCI, entre 2005 e 2020)



Figura 6: Técnica do pó

Fonte: Dreamsite

3.5 Técnica do vapor de Iodo

A técnica que usa vapor de iodo é preferencialmente aplicada em superfícies porosas e metálicas de objetos pequenos. Atualmente utiliza-se um kit que facilita sua aplicação, entretanto antigamente era feita em um saco plástico selado, onde o objeto era colocado juntamente com cristais de iodo e após era realizada a agitação do saco, gerando liberação de calor e sublimando os cristais de iodo. (CHEMELLO, 2006)

Essa sublimação resulta na liberação de vapor de iodo que, quando em contato com a IPL absorve-se na gordura, por meio de uma reação de halogenação, quebrando as duplas ligações dos ácidos graxos e ligando-se aos carbonos. A dissolução do vapor na gordura promove a coloração marrom/amarelado, tornando visível a digital. Geralmente após a formação da IPL, usa-se um produto fixador que impede que a impressão sublime novamente. É muito importante a fotografia forense, principalmente nesse caso, pois a impressão pode desaparecer rapidamente (ALVES; FIELD´S, 2010). A figura 7 representa a utilização dessa técnica em papel.



Figura 7: Experimento da técnica de vapor de iodo

Fonte: Experimentando química (2017)

3.6 Técnica do nitrato de prata

Técnica usada desde 1891, baseada na reação entre o nitrato de prata e os íons cloreto presentes na IPL. Atualmente é realizada com a solução 5% de nitrato de prata dentro de um frasco spray, que é borrifado sobre a superfície a ser analisada. Após trinta segundos terá ocorrido a reação, que libera cloreto de prata. Em seguida o objeto é inserido em uma câmera escura onde ocorre a secagem e, por fim, uma lanterna aceleradora de nitrato de prata promove a redução dos íons da prata em prata metálica, aparentando a IPL sobre um fundo escuro. (CHEMELLO, 2006) A equação química que representa esta técnica pode ser vista abaixo.

$$XCl_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \rightarrow AgCl_{(ppt)} + XNO_{3(aq)}$$

Segundo Araújo (2000, apud SILVA, 2015) antigamente o plano investigado era afundado em uma cuba contendo a solução de nitrato de prata, após era secado na câmera escura e para completar a análise e a reação ele era exposto à luz solar pelo tempo necessário para ocorrer a redução dos íons.

Normalmente essa técnica é utilizada em superfícies porosas e plásticos ou madeira envernizada. Em ambas as formas de realização da técnica, o resultado da IPL com coloração escura deve ser fotografado rapidamente, pois em pouquíssimo tempo toda a superfície torna-se preta. Todavia a impressão pode ser novamente observada ao adicionar-se uma solução de 10% de tiossulfato de sódio ou quando colocada em um local totalmente escuro.

4 I CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao abordar o tema tratado neste capítulo, espera-se contribuir na aprendizagem acerca dos métodos utilizados para elucidação de casos na perícia criminal, e esclarecer dúvidas no que tange a cenas vistas pela população em séries e filmes de ficção científica. Adicionalmente, a finalização deste trabalho mostrou-se eficiente no auxílio a estudantes que têm interesse na área criminalística da Química Forense, ampliando o conhecimento e construindo sua opinião crítica.

Observa-se que na prática as técnicas utilizadas por peritos criminais são mais complexas do que quando retratadas na televisão. Exigem mais tempo do que é apresentado nas séries e filmes, conhecimentos químicos avançados, bom manuseio de materiais de laboratório, equipamentos de proteção individual e materiais específicos para obtenção certeira dos resultados.

Todavia, as análises praticadas para elucidação de fatos são tão importantes quanto os resultados homologados pelo tribunal do júri, pois levam a provas concretas que auxiliam na sentença final. Por isso, é de grande importância e influência na vida populacional o conhecimento desta ciência, pois interfere nos direitos humanos e na liberdade individual. A televisão nos mostra uma versão "embelezada" da perícia criminal, que muitas vezes precisa “criar” novas maneiras de realizar seu trabalho.

Por fim, ao realizar o estudo para o proposto capítulo, observou-se a carência de materiais disponíveis que abordam o assunto. Sendo indispensável a ampliação de pesquisas teóricas científicas e, também, uma maior divulgação sobre o tema então relatado.

REFERÊNCIAS

ALVES, Aline Joyce Vargas; FIELD´S, Karla Amâncio P. **Química forense: a ciência que desvenda crimes como meio de contextualização do ensino de química**. *In:* XV ENCONTRO NACIONAL DO ENSINO DE QUÍMICA, 2010, Brasília. Resumo. Brasília: 2010. p. 1-1

AMICCI, Priscila. **Identificação criminal**. Disponível em: artigo2.pdf (eduvaleavare.com.br). Acesso em: 28 dez. 2020

ARAÚJO, C. J. **Identificação Papiloscópica**. Brasília: SENASP/ANP, 2000

BRAMBILLA, Beatriz. **Luminol**. Química Forense. 2019. Disponível em: Luminol - Química Forense (science.blog). Acesso em: 29 dez. 2020.

BRAMBILLA, Beatriz. **Síntese do luminol**. Química Forense. 2019. Disponível em: Síntese do Luminol - Química Forense (science.blog) . Acesso em: 29 dez. 2020.

CAMARA, Ana Gabriele do Nascimento. **Luminol: a química na ciência forense**. PET QUÍMICA. 2017. Disponível em: Luminol: a química na ciência forense. I PET Química UFC. Acesso em 29 dez. 2020.

CHEMELLO, Emiliano. **Química**, Artigos e livros de química. Disponível em: Ciência Forense: impressões digitais (quimica.net). Acesso em: 28 dez. 2020

COMO os químicos forenses revelam impressões digitais?. Blogspot. 2017. Disponível em: Experimentando Química : Como os Químicos Forenses Revelam Impressões Digitais? (experimentandoquimicatics.blogspot.com) . Acesso em: 29 dez. 2020.

CORRÊA, Deleon Nascimento. **Espectrometria de massas ambiente aplicada às ciências forenses: dos documentos às drogas de abuso**. Orientador: Prof. Dr. Marcos. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) - Doutorado Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2015.

FARIAS, Robson Fernandes de. **Introdução à química forense**. 3 ed. Campinas-SP: Átomo, 2010.

GÓMEZ, Fernando Acosta. **Tecnicas de purificacion y caracterizacion de proteinas.** Slideshare. 2008. Disponível em: Tecnicas De Purificacion Y Caracterizacion De Proteinas (slideshare.net). Acesso em: 29 dez. 2020.

GOULART, Daniel Silva. **Aplicações das técnicas de cromatografia no diagnóstico toxicológico.** Orientador: Prof. Dr. Maria Clorinda Soares Fioravanti. 2012.Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal, Universidade Federal de Goiás Escola de Veterinária e Zootecnia, Goiânia, 2012.

IMPRESSÕES digitais latentes. Dreamsite. Disponível em: https://pt.dreamstime.com/imagem-de-stock-impress%C3%B5es-digitais-latentes-1- image1234491. Acesso em: 29 dez. 2020.

MOTA, Leandro; DI VITTA, Patrícia Busko. **Química forense: utilizando métodos analíticos em favor do poder judiciário**. [2012?] Disponível em: Química_Forense_utilizando_métodos_analíticos_em_favor_do_poder_judiciário_.p df (oswaldocruz.br). Acesso em: 20 out. 2020.

PAULA, Washington Xavier; VASCONCELLOS, Flávia Armani. **Aplicação forense do luminol: uma revisão**. Revista criminalística e medicina legal, Minas Gerais, v. 1, n. 2, p. 28-36, 2017.

PAVIA, Donald L et al. **Introdução a espectroscopia**. 5 ed. Washington :Cengage Learning, 2016. 716.

PEREIRA, Cinthia Bonetto Cabrera. **A utilização da química forense na investigação criminal.** Orientador: Prof. Dr. Idélcio Nogueira da Silva. 2010.Trabalho de conclusão de curso - Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, Assis, 2010.

RABESCHINI, Andre Gomes. **Criminalística Forense**. Boletim Jurídico, Uberaba/MG, 1 dez.2014. Disponível em https://www.boletimjuridico.com.br/artigos/direito-penal/3313/criminalistica-forense. Acesso em 20 out 2020

ROMÃO, Wanderson. **Novas aplicações da espectrometria de massas em química forense.** Orientador: Prof. Dr Marcos Nogueira Eberlin. 2010. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Doutorado Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2010.

TEIXEIRA,Carlos Alberto. **Laboratório ThoMSon, da Unicamp, e Agilent iniciam parceria em química forense**. O Globo. 15 nov. 2014. Disponível em: Laboratório ThoMSon, da Unicamp, e Agilent iniciam parceria em química forense - Jornal O Globo. Acesso em: 29 dez. 2020.

CAPÍTULO 24

REAÇÕES DE DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DO DIBENZOTIOFENO CATALISADA POR COMPLEXOS DE VANÁDIO, NIÓBIO E MOLIBDÊNIO

Data de aceite: 01/06/2021
Data da submissão: 17/05/2021

Carlos Taryk Bessa da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/6826490466797828

Juliana Moreira Barreto
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/7292536612195509

Paula Marcelly Alves Machado
Instituto Federal Fluminense, Campus Cabo Frio, Rio de Janeiro, RJ
http://lattes.cnpq.br/5011065439508733

Elizabeth Roditi Lachter
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química,
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/8688736650901616

RESUMO: A queima de combustíveis fósseis leva a liberação de compostos como dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado. Esse processo é um dos maiores responsáveis pela poluição do ar e chuva ácida. O principal problema das tecnologias tradicionais, como o processo de hidrodessulfurização (HDS), está relacionado à dificuldade na transformação dos compostos orgânicos aromáticos sulfurados em outros menos prejudiciais ao ambiente. Além disso são necessárias condições de operação severas, que aumentam o custo do processo. Uma alternativa, para solucionar esse problema seria a oxidação e posterior remoção dos compostos sulfurados oxidados. O processo de dessulfurização oxidativa (ODS), que converte compostos de enxôfre em sulfonas e sulfóxidos, os quais são posteriormente separados por processos físicos (extração com solventes), apresenta vantagens como condições reacionais mais brandas, maior eficiência na remoção de compostos sulfurados resistentes a hidrodessulfurização em precessos HDS, e reaproveitamento dos produtos oxidados gerados. Por esta razão, neste trabalho foram sintetizados novos complexos de V, Nb e Mo com o ligante ácido 2-hidróxi- nicotínico (Hnic), que foram avaliados como catalisadores em reações do tipo ODS de oxidação do dibenzotiofeno. Dois complexos inéditos foram sintetizados, o complexo de nióbio, $(NH_4)_2[(NbO_2)_3(Hnic)]$ e o complexo de vanádio, $[VO_2(Hnic)(H_2O)]$. As reações de oxidação do dibenzotiofeno foram conduzidas em acetonitrila como solvente, peróxido de hidrogênio como oxidante, à temperatura de 60^oC empregando-se 1% de catalisador em relação ao substrato. O método de análise para quantificar a conversão do substrato em produtos de oxidação foi a cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (CG/FID). Os resultados mostraram que as conversões do dibenzotiofeno em sulfona obtidas foram: 33,4%, 61,5% e 66,4 %, nas reações catalisadas pelos complexos de Nb, V e Mo, respectivamente.

PALAVRAS - CHAVE: dessulfurização oxidativa, dibenzotiofeno, complexos, nióbio, vanádio.

OXIDATIVE DESULFURIZATION REACTION OF DIBENZOTHIOPHENE CATALYZED BY VANADIUM, NIOBIUM AND MOLIBDENIUM COMPLEXES

ABSTRACT: The combustion of fossil fuels leads to the emission of compounds such as carbon dioxide (CO_2), carbon monoxide (CO), sulfur oxides (SO_x), nitrogen oxides (NO_x) and particulate matter. That process is one of the main responsible for the pollution of the air and acid rain. A great problem with traditional technologies, such as the hydrodesulfurization process (HDS), is related to the difficulty in transforming organic sulfur containing aromatic compounds into others that are less harmful to the environment. Beside that severe operating conditions are required that increases the cost of the process. An alternative, to solve this problem, would be the oxidation and subsequent removal of these oxidized sulfur compounds. The oxidative desulfurization process (ODS), which converts sulfur compounds into sulfones and sulfoxides, which are subsequently separated by physical processes (solvent extraction), has advantages, such as milder reaction conditions, greater efficiency in the removal of hidrodesulfurization-resistant sulfur compounds through HDS process and reuse of the oxidized sulfur product generated. For this reason, in this work, new V, Nb and Mo complexes with the 2-hydroxy-nicotinic acid as ligand (Hnic) were synthesized, and the catalytic activity in dibenzothiophene oxidation ODS type reactions were evaluated. Two new complexes have been synthesized, the niobium complex, $(NH_4)_2[(NbO_2)_3(Hnic)]$ and the vanadium complex, $[VO_2(Hnic)(H2O)]$. The oxidation reactions of dibenzothiophene were carried out in acetonitrile as a solvent, hydrogen peroxide as an oxidizer, at a temperature of 60^0C using 1% of catalyst in relation to the substrate. The method of analysis to quantify the conversion of the substrate into oxidation products was gas chromatography with a flame ionization detector (CG/FID). The results showed that the conversions of dibenzothiophene to sulfone were 33.4%, 61.5% and 66.4% the presence of Nb, V and Mo complexes, respectively.
KEYWORDS: oxidative desulfurization, dibenzothiophene, complexes, niobium, vanadium.

1 I INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a indústria do petróleo tem se preocupado com um método de remoção de compostos sulfurados presentes na gasolina e óleo diesel, com o objetivo de produzir combustíveis mais limpos (GAO et al., 2021). Compostos sulfurados, presentes em combustíveis fósseis, são convertidos por combustão em SO_x e representam um dos maiores responsáveis pela poluição do ar e chuva ácida (GAO *et al.*, 2021; BRAUN et al.,2003). Os óxidos de enxôfre (SO_x), além de provocar problemas para o ambiente, causam corrosão e envenenamento de catalisadores em processos de refino. A remoção de enxofre no processo de hidrodessulfurização (HDS) elimina facilmente tióis, mercaptanas e dissulfetos, mas é menos efetiva para compostos sulfurados poliaromáticos como dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados, especialmente o 4,6 aquil-DBT. Estes compostos apresentam impedimento estérico e sua reatividade frente a catalisadores é lenta. É necessário condições de operação severas que aumentam o custo

do processo (de SOUZA et al., 2009). Uma alternativa para solucionar este problema seria a oxidação e posterior remoção destes compostos sulfurados. Este processo se chama dessulfurização oxidativa (ODS) onde os compostos sulfurados, sulfetos e derivados de tiofeno, são oxidados a sulfóxidos ou sulfonas e posteriormente extraídos do diesel com solventes polares (WANG et al., 2003; JULIÃO et al. 2015; GONZALEZ, et al. 2016). As principais vantagens do processo de ODS são as condições de reação, isto é, pressão e temperaturas baixas e não utilizam hidrogênio, composto altamente inflamável que é usado no processo de hidrodessulfurização (HDS). Além disso o processo ODS torna possivel oxidar compostos sulfurados poliaromáticos como o dibebenzotiofeno (DBT) que não são removidos nos processos tradicionais Complexos de metais de transição têm sido usados como catalisadores, em meio homogêneo para a oxidação de sulfetos na presença de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante interessante por que gera água como sub-produto, e torna o processo menos poluente.

Dentre os metais de transição mais estudados podemos destacar o vanádio (FLORIS *et al.*,2017) e o molibdênio (ROMANOWSKI *et al.*, 2018). Complexos de vanádio salophen e vanádio salen foram utilizados como catalisadores em reação de ODS de dibenzotiofeno. Com o VO(salen) obteve-se conversão de 62% e com o VO (salophen) obteve-se conversão de 98% (FLORIS et al.,2017). Saeedi et al. (2018) avaliaram o complexo de vanádio na reação de oxidação do dibenzotiofeno, e nas condições empregadas, isto é, 2,5%molar do complexo, 1mmmol de DBT, 5mmol de H_2O_2 à 70°C alcançou-se conversão total do substrato em sulfona.

Foi relatado na literatura que complexos de nióbio com ligantes contendo grupo carboxilato como o ácido nicotínico e aminoácidos oxidam compostos sulfurados a sulfóxidos e sulfonas (GOGOI *et al.*,2015).

Não foi encontrado na literatura consultada a avaliação de complexos de nióbio, vanádio e molibdenio contendo ligante derivado do ácido nicotínico na oxidação do dibenzotiofeno. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a atividade catalítica de complexos de V, Nb e Mo contendo o ácido 2-hidróxi- nicotínico como ligante, em reações de oxidação do dibenzotiofeno.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Acetona, Acetonitrila, o metanol e o peróxido de hidrogênio (30%) e molibdato de amônio foram adiquiridos pela VETEC, o ácido 2-hidroxi-nicotínico, o metavanadato de sódio e o dibenzotiofeno foram adiquiridos pela Aldrich, o óxido de nióbio foi gentilmente cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) o clorofórmio deuterado foi adiquirido pela TEDIA. Os reagentes e solventes empregados no trabalho foram usados como recebidos.

2.2 Síntese do complexo de Vanádio

Um mmol (0,12 g) de uma suspensão de metavanadato de sódio, $NaVO_3$, em metanol (10 ml) foi adicionada lentamente ao ligante ácido 2-hidroxinicotínico (1 mmol, 0,14 g). A mistura foi aquecida sob refluxo (80°C) e agitada por 12 horas. Após, obteve-se um sólido verde, o qual foi lavado com etanol e filtrado à vácuo com funil de placa porosa (NICA et al.,2015).

2.3 Síntese do complexo de Molibdênio

Uma suspensão de 2 mmol (0,28 g) do ligante foi adicionada a uma solução aquosa de 5 ml de molibdato de amônio, $(NH4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (1 mmol, 1,24 g). A solução resultante ficou sob refluxo (100°C) e agitação por 3 horas. Resultou-se em um sólido branco, que então foi filtrado à vácuo e lavado com acetonitrila quente (QUINTAL et al., 2001).

2.4 Síntese do complexo de Nióbio

O complexo de nióbio foi obtido a partir da reação de complexação do tetraperoxoniobato de amônio com o ligante ácido 2-hidroxi-nicotínico.

2.4.1 Síntese do tetraperoxoniobato de amônio

Um grama de ácido nióbico comercial, 25 ml de água destilada, 25 ml de H_2O_2, em meio básico (6 ml de NH_4OH), foram agitados por 2 horas à temperatura ambiente. Com o término da agitação, adicionou-se à solução resultante 100 ml de acetona e formou-se imediatamente um sólido branco. O sólido foi filtrado à vácuo, lavado com acetona e seco ao ar (BAYOT et al, 2003).

2.4.2 Síntese do Complexo

Adicionou-se 0,20 g (1,44 mmol) de ligante em suspensão numa solução de metanol ao tetraperoxoniobato de amônio 0,39 g (1,44 mmol), mais 5 ml de água e 5 ml de peróxido de hidrogênio, sob agitação e temperatura ambiente. Depois de um tempo, a solução foi aquecida lentamente a fim de evaporar o solvente. Com o aumento da temperatura observou-se a formação de uma solução leitosa amarelada, que depois da adição de 50 ml de etanol, formou um precipitado. O complexo foi filtrado e lavado com acetona (BAYOT et al, 2003).

2.5 Reação de oxidação

As reações de oxidação com os complexos de V, Nb e Mo foram conduzidas em acetonitrila como solvente e na presença de peróxido de hidrogênio 30%v/v como agente oxidante. Variou-se a proporção molar substrato: peróxido de hidrogenio (1:1 e 1: 2), tempo de reação e temperatura (50^{0}C e 60^{0}C). Em um frasco adicionou-se 0,0645g (7,68 x10^{-4}mmol) de DBT, peróxido de hidrogênio, o catalisador e completou-se o volume até 5mL

com acetonitrila. A reação ficou sob aquecimento em banho de água e agitação magnética constante. Após o tempo de reação desejado, separou-se o catalisador do meio reacional por centrifigação, e em seguida, retirou-se 50 µL do sobrenadante da reação, transferiu-se para um frasco de análise de cromatografia "vial" e adicionou-se 450 µL de solução de padrão interno (P.I.). As reações foram feitas em triplicata. A conversão do substrato em produtos de oxidação foi acompanhada por cromatografia gasosa.

2.5.1 Preparo da solução de padrão interno (P.I)

Utilizou-se como padrão interno antraceno e preparou-se uma solução em acetonitrla com uma concentração de 0,0025 mol.L^{-1}.

2.5.2 Preparo das soluções padrôes para a análise quantitativada por cromatografia gasosa (curva de calibração)

Fez-se uma curva com 6 pontos, com as seguintes porcentagens de substrato: 100%, 75%, 50%, 25%, 1%, 0,1%, sendo o 100% de substrato correspondente a 0,07 mol.L^{-1} de DBT. Cada ponto foi feito a partir de uma diluição do ponto anterior, em acetonitrila, em balão volumétrico de 10 mL, com exceção do ponto 6 que foi feito em balão volumétrico de 5 mL. O ponto 1 foi a solução inicial.

2.6 Métodos de Análise

A análise de infravermelho foi realizada em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Nicolet, modelo Magna-IR 6700. As amostras foram analisadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} sob forma de pastilha de KBr para os sólidos obtidos.

As análises elementares de C, H e N foram obtidas em um equipamento CHNS Flash EA 1112 Series, da marca Thermo, no Laboratório Multiusuário da USP.

As análises de conversão do substrato foram realizados por cromatografia gasosa. O cromatógrafo com detector por ionização de chama (FID) usado nas análises foi da marca Shimadzu, modelo 2014, localizado no Polo de xistoquímica/UFRJ. Utilizou-se a razão da área do substrato (DBT) pela área do padrão interno (P.I.) para calcular, pela equação da reta gerada pela curva de calibração, a porcentagem de conversão.

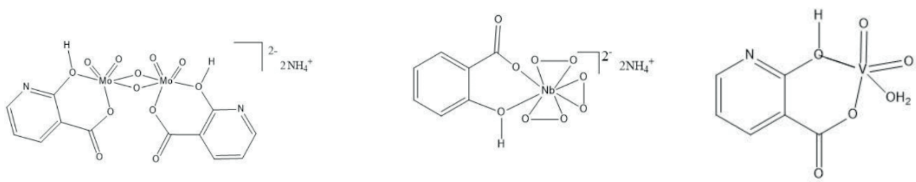
3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese dos complexos

A reação do molibadato de amônio com ácido 2-hidroxi-nicotínico em água e refluxo resultou no complexo $(NH_4)_2[Mo_2O_6(HnicO)_2].2H_2O$ com 35% de rendimento. A reação do tetraperoxoniobato de amônio com o ligante em água e peróxido de hidrogênio resultou no complexo $(NH4)_2[(NbO_2)_3(Hnic)]$ com 87% de rendimento. A complexação do vanádio

possibilitou a síntese do aqua complexo $[VO_2(Hnic)(H_2O)]$ com 50% de rendimento.

As estruturas foram propostas a partir das análises de infravermelho e análise elementar. Os complexos que teriam maior estabilidade quanto a formação de anéis com o metal central (no caso de todos os complexos propostos formaram anéis de 6 membros) foram propostos; analisou-se o número de oxidação do metal central do complexo com base no precursor (V^{5+}, Nb^{5+}, Mo^{6+}); e, ainda, verificou-se a quantidade de átomos ligados ao metal central além do grupo coordenante. Considerou-se complexos análogos aos que foram relatados na literatuta para ligantes bidentados (MAURYA et al., 2017; QUINTAL et al., 2002; QUINTAL *et al.,*2001). Assim, foi possível concluir que as prováveis estruturas dos complexos são as apresentadas na Figura 1.



$(NH_4)_2[Mo_2O_6(HnicO)_2].2H_2O$ $(NH_4)_2[(NbO_2)_3(Hnic)]$ $[VO_2(Hnic)(H_2O)]$

Figura 1- Estruturas propostas dos complexos.

3.2 Análise por Espectroscopia de Infravermelho e Análise Elementar de CHN

Os espectros na região do infravermelho (Figura 2) apresentaram bandas que confirmam a presença do ligante ácido 2-hidroxi-nicotínico como a banda referente ao estiramento das ligações C=C e C=N, presentes no anel aromático do ligante em 1573 cm^{-1}. Verificou-se que a banda referente ao estiramneto da carbonila do ácido carboxílico, que no ligante é em 1743 cm^{-1}, foi deslocada para a faixa de 1600 cm^{-1}. Essa banda é característica de estiramento assimétrico do grupo funcional carboxilato, indicando a perda do hidrogênio ácido, sugerindo que houve complexação deste grupo com os metais centrais. No complexo de molibdênio a banda na faixa de 913-955 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico referente ao grupo MoO_2 e a banda na faixa de 876–915 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétricodo grupo MoO_2. No complexo de nióbio as bandas de 562 e 671 cm^{-1} confirmam a presença do centro metálico coordenado aos grupos peroxos, além da presença do próprio peróxido, cujo estiramento da ligação O-O pode ser atribuído a banda de 865 e 850 cm^{-1} (GOGOI et al., 2015). No complexo de vanádio duas bandas fortes relativas ao estiramento vibracional do VO_2 são observadas em 893 e 930 cm^{-1} (NICA et al., 2015). Os espectros na região do infravermelho dos três complexos obtidos estão apresentados na Figura 2.

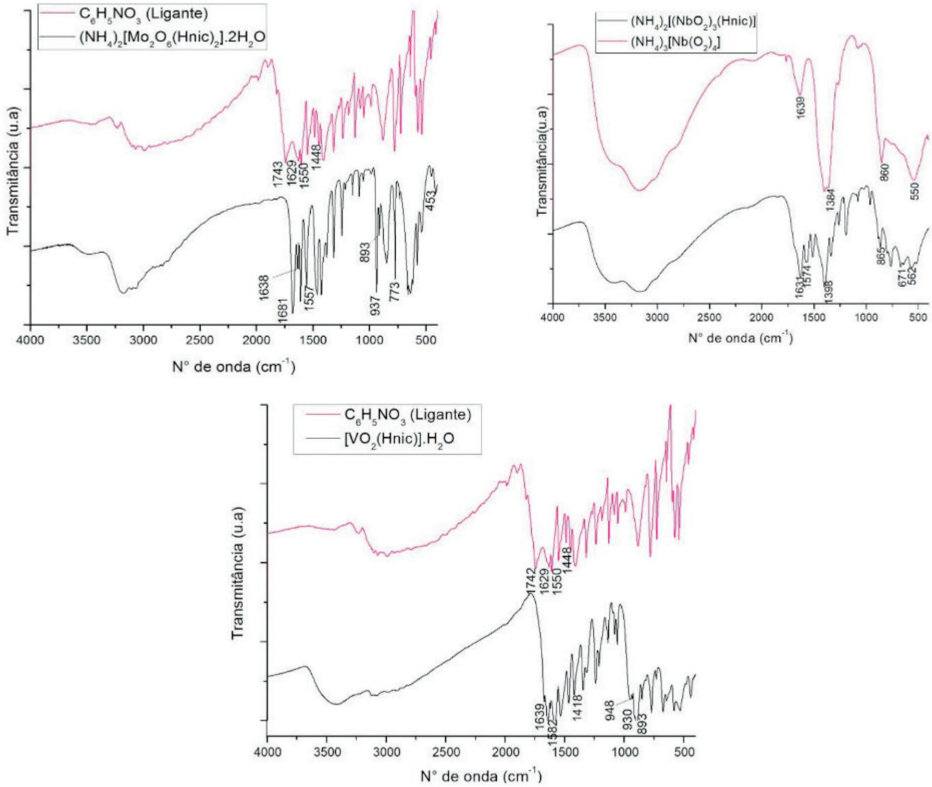


Figura 2 – Espectros de infravermeho dos complexos de Mo, Nb e V.

Os resultados de análise elementar (CHN) estão apresentados na Tabela 1.

Composto	**Análise (%)**		
	C	**H**	**N**
$(NH_4)_2[Mo_2O_6(Hnic)_2].2H_2O$	22,8	2,5	8,7
	(22,8)	(2,8)	(8,8)
$(NH4)_2[(NbO_2)_3(Hnic)]$	19,8	3,3	11,6
	(19,9)	(3,3)	(11,5)
$[VO_2(Hnic)(OH_2)]$	29,8	2,1	5,7
	(30,1)	(2,5)	(5,8)

Tabela 1 - Resultados de CHN. Em parênteses os resultados teóricos das estruturas.

3.3 Resultados das reações de oxidação

As reações de oxidação do dibenzotiofeno catalisada pelos complexos de Nb, V e Mo foram conduzidas a temperatura de 50^{0}C e 60^{0}C. As razões molares substrato: peróxido de hidrogenio foram de 1:1 e 1:2. A conversão do dibenzotiofeno foi avaliada em função do tempo. Os resultados obtidos em duas horas de reação estão apresentados na Figura 3, 4 e 5.

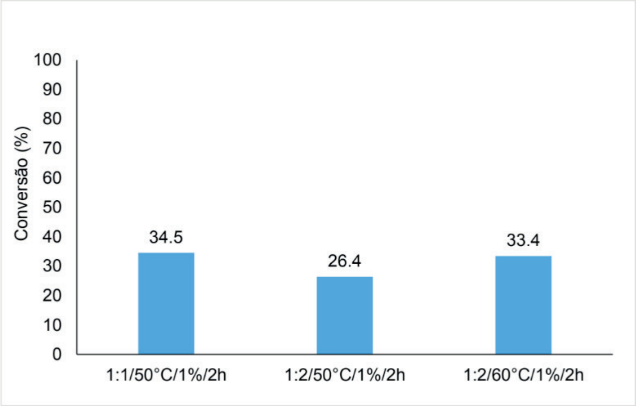


Figura 3- Conversão do dibenzotiofeno com catalisador de nióbio.

Nas reações catalisadas pelo compelxo de nióbio as conversões foram inferiores a 35%. Mesmo quando se aumentou a temperatura de 50^{0}C para 60^{0}C.

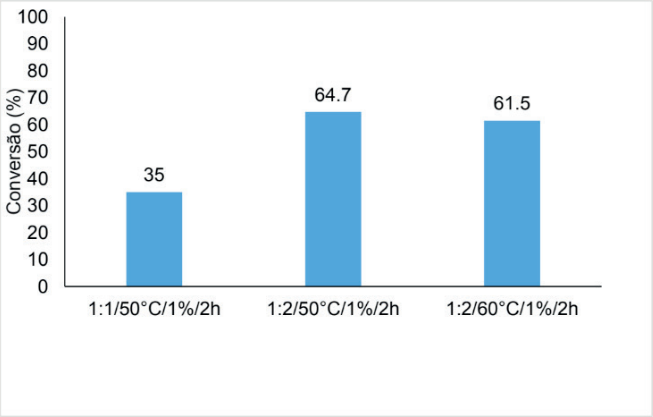


Figura 4- Conversão do dibenzotiofeno com catalisador de vanádio.

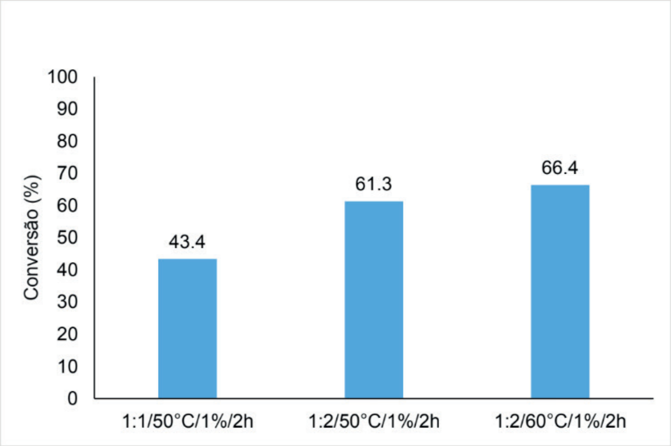


Figura 5- Conversão do dibenzotiofeno com catalisador de molibdênio.

No caso das reações catalisadas pelos complexos de vanádio e molibdênio verificou-se que um aumento na relação molar substrato oxidante e um aumento da temperatura levou a um aumento na conversão do dibenzotiofeno. Melhores resultados foram alcançados com o complexo de molibdenio.

4 I CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados dois complexos inéditos, o complexo de vanádio, $[VO_2(Hnic)(H_2O)]$ e o complexo de nióbio, $(NH_4)_2[(NbO_2)_3(Hnic)]$. Estes complexos foram avaliados pela primeira vez na reação de oxidação do DBT e apresentaram resultados promissores. Melhores resultados foram obtidos com o complexo de molibenio devido provavelmente ao maior estado de oxidação deste metal.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a FAPERJ e ao CNPq, pelo auxílio financeiro. Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFRJ pelas análises de infravermelho, ao laboratório Multiusuário da USP pelas análises de CHN.

REFERÊNCIAS

BAYOT, D.; TINANT B.; DEVILLERS M. **Water-soluble niobium peroxo complexes as precursors for the preparation of Nb-based oxide catalysts.** Catalysis Today, v.78, e. 1-4, p.439–447, 2003.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. **A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras**. Quim. Nova, v.27, p. 472-482, 2003.

CONTE, V.; FLORIS, B. **Vanadium and molybdenum peroxides: synthesis and catalytic activity in oxidation reactions**. DALTON TRANSACTION, v.40, e.7, p.1419-1436, 2011.

de SOUZA, W.F.; GUIMARÃES, I.R.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L.C.A. **Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel.** Applied catalysis A- general, v.360, e.2, p.205-209, 2009.

FLORIS, B.; SABUZI, F.; COLETTI, A.; CONTE, V. **Sustainable vanadium-catalyzed oxidation of organic substrates with H_2O_2**. Catalysis today, v.285, p.49-56, 2017.

GAO, Y.; JULIA, D.; SILVA D.F.; DE CASTRO, B.; ZHAO, J.; BALULA S. S. **A simple desulfurization process to achieve high efficiency, sustainability and cost-effectivity via peroxotungstate catalyst.** Molecular Catalysis, v.505 n. 111515, 2021.

GOGOI, S. R.; BORUAH,J. J.;SENGUPTA, G.;SAIKIA,G.; AHMED, K.;BANIA, K. K.; ISLAM, N. S**. Peroxoniobiu(V)-catalyzed selective oxidation of sulfides with hydrogen peroxide in water: a sustainable approach**. Catalysis Science & technology, v.5, e.1, p.595–610, 2015.

GONZALEZ, J.; CHEN, L.F.; WANG, J.A., MANRIQUEZ, M.; LIMAS, R.; SCHACHAT, P.; NAVARRETE, J.; CONTRERAS, J.L. **Surface chemistry and catalytic properties of VOX/Ti-MCM-41 catalysts for dibenzothiophene oxidation in a biphasic system.** Applied Surface Science, v.379, p.367-376, 2016.

JULIAO, D.; GOMES, A.C.; PILLINGER, M.; CUNHA-SILVA, L.; DE CASTRO, B.; I. S., GONÇALVES; BALULA, S.S. **Desulfurization of model diesel by extration/oxidation using a zinc-substituted polyoxometalate as catalyst under homogeneous and heterogeneous (MIL-101(Cr) encapsulated) conditions.** Fuel Processing Technology, v.131, p.78–86, 2015.

MAURYA, M.R.; RANA L.; AVECILLA F. **Molybdenum complexes with a mu-O{MoO2}(2) core: their synthesis, crystal structure and application as catalysts for the oxidation of bicyclic alcohols using N-based additives dagger.** New Journal of Chemistry, v.41, e.2, p.724-734,2017.

NICA S., RUDOLPH M., LIPPOLD I., BUCHHOLZ A., GORLS H., PLASS W. **Vanadium (V) complex with schiff-base ligand containing a flexible amino side chain: Synthesis, structure and reactivity.** Journal os Inorganic Biochemistry, v.147, p.193-203, 2015.

QUINTAL, S.; NOGUEIRA, H.; CARAPUCA, H.; FELIX, V.; DREW, M. **Polynuclear molybdenum and tungsten complexes of 3-hydroxy-picolinic acid and the Crystal structures of ((Bu4N)-Bu-n) (2) [Mo4O12(picOH)(2)**] **and ((n)Hex(4)N) (2) [Mo2O6(picOH) (2)].** Journal of the Chemical society-dalton transactions, e.21, p.3196–3201, 2001.

QUINTAL, S.; NOGUEIRA, H.; FELIX, V.; DREW, M. **Coordination modes of 2-hydroxynicotinic acid in second- and third-row transition metal complexes.** Polyhedron, v.21, e.27-28, p.2783-2791,2002.

ROMANOWSKI, G.; KIRA, J.; WERA, M. **Synthesis, structure, spectroscopic characterization and catalytic activity of chiral dioxidomolybdenum(VI) Schiff base complexes derived from R(–)-2-amino-1-propanol**. Inorganica chimica acta, v.483, p.156-164,2018.

SAEEDI, R.; SAFAEI, E.; LEE, Y.; LUŽNIK, J. **Oxidation of sulfides including DBT using a new vanadyl complex of a non-innocent o-aminophenol benzoxazole based ligand**. Applied organometallic chemistry, v.33, e.3, n.e4781, 2019.

WANG, D.; QUIAN, E.W.; AMANO, H.; OKATA, K.; ISHIHARA, A.; KABE, T. **Oxidative desulfurization of fuel oil - Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide.** Applied catalysis A-General, v.253, e.1, p.91-99, 2003.

WANG, R.; ZHANG, G.; ZHAO, H. **Polyoxometalate as effective catalyst for the deep desulfurization of diesel oil.** Catalysis Today, v.149, p.117-121, 2010.

CAPÍTULO 25

SIMULAÇÕES DE DOCKING E DINÂMICA MOLECULAR NA BUSCA DE FÁRMACOS MODULADORES DO SISTEMA NEUROINFLAMATÓRIO EM INFECÇÕES PELO SARS-COV-2

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 08/03/2021

Micael Davi Lima de Oliveira
Universidade Federal do Amazonas
Laboratório de Química Teórica e Computacional
Manaus – Amazonas
https://orcid.org/0000-0002-1832-0542

Kelson Mota Teixeira de Oliveira
Universidade Federal do Amazonas
Laboratório de Química Teórica e Computacional
Manaus – Amazonas
https://orcid.org/0000-0002-8578-6967

Jonathas Nunes da Silva
Universidade Federal do Amazonas
Laboratório de Química Teórica e Computacional
Manaus – Amazonas
https://orcid.org/0000-0001-6283-3831

RESUMO: O SARS-CoV-2 é o sétimo coronavírus a infectar seres humanos. Atualmente não há tratamentos farmacológicos comprovados contra a COVID-19 ou que possam ser de amplo espectro para minimizar as sequelas. Este trabalho visa identificar compostos ou drogas já comercializadas que possam ser coadjuvantes no tratamento de quadros infecciosos da COVID-19, paralelo à administração de vacinas. Nesse contexto, realizou-se simulações de docking molecular para entender quais fármacos são mais eficazes na modulação de um total de dez receptores, seja diretamente na sinalização viral, pró-inflamatória ou sistema nervoso central, relacionados ao quadro da COVID-19. Posteriormente validou-se alguns resultados mediante simulações de dinâmica molecular a partir de arquivos de trajetória disponibilizados publicamente. Dentre um total de 71 simulações de docking molecular, o medicamento ledipasvir administrado em pacientes com Hepatite-C (HCV) foi o mais promissor com valor médio $\Delta G^o \approx -10{,}3$ $kcal{\cdot}mol^{-1}$ e probabilidade de inespecificidade conforme redes neurais de 0,21. A ivermectina, embora tenha apresentado uma afinidade média de -9,6 $kcal{\cdot}mol^{-1}$, mostrou ser um ligante com um grau de inespecificidade muito expressivo de 0,93. Quando analisado as flutuações atômicas da dinâmica molecular, o telaprevir destacou-se pelo grande número de liberdade rotacional em consonância com flutuações expressivas RMSF com pico em torno de 20Å na interação com a proteína Spike. Consequentemente mostrou-se ser superior às diversas medicações reportadas de forma anedótica, como nitazoxanida, e que pela baixa mobilidade a afinidade não foi tão expressiva por conta das relativas altas flutuações de 10Å. Por fim, estes resultados buscam esclarecer do ponto de vista teórico a interação de inúmeras medicações desde a sinalização viral até o sistema neuroinflamatório.

PALAVRAS - CHAVE: SARS-CoV-2, Neuroinflamação, Docking molecular, Dinâmica molecular, Ledipasvir.

SIMULATIONS OF DOCKING AND MOLECULAR DYNAMICS IN THE SEARCH OF MODULATING DRUGS OF THE NEUROINFLAMMATORY SYSTEM IN INFECTIONS BY SARS-COV-2

ABSTRACT: SARS-CoV-2 is the seventh coronavirus to infect humans. Currently, there are no pharmacological treatments proven against COVID-19 or that may be broad-spectrum to minimize sequelae. This work aims to identify compounds or drugs already commercialized that may be supporting in the treatment of people with COVID-19, in parallel to the administration of vaccines. Thus molecular docking simulations were performed to understand which drugs are most effective in modulating a total of ten receptors, whether directly in viral, pro-inflammatory, or central nervous system signaling. Subsequently, some results were validated through molecular dynamics simulations from publicly available trajectory files. Among a total of 71 molecular docking simulations, the drug ledipasvir administered to patients with Hepatitis-C (HCV) was the most promising with an average value $\Delta G^o \approx -10.3$ kcal·mol^{-1} and a nonspecific probability according to neural networks of 0.21. Although ivermectin had an average affinity of -9.6 kcal·mol^{-1}, it was shown to be a ligand with a very expressive degree of nonspecificity of 0.93. When analyzing the atomic fluctuations in molecular dynamics telaprevir stood out for a large number of rotational freedom in line with expressive RMSF fluctuations with a peak of 20Å in the interaction with the Spike protein. Consequently, it was shown to be superior to the several anecdotally reported medications, such as nitazoxanide, and that due to the low mobility, the affinity was not so expressive due to the relatively high 10Å fluctuations. Finally, these results seek to clarify, from a theoretical point of view, the interaction of numerous medications from viral signaling to the neuroinflammatory system.
KEYWORDS: SARS-CoV-2, Neuroinflammation, Molecular docking, Molecular dynamics, Ledipasvir.

1 | INTRODUÇÃO

Os primeiros casos de hospitalização por infecções de SARS-CoV-2 foram relatados em dezembro de 2019, em Wuhan, província de Hubei, China. Este vírus é de uma proporção não vista desde a pandemia de Gripe Espanhola em 1918 (Li et al., 2020). O coronavírus (CoV) pertence à família *Coronaviridae*, da ordem *Nidovirales* que são vírus de RNA de fita simples (Zhu *et al*., 2020). O início da síndrome respiratória aguda grave (SARS) ocorreu cerca de 18 anos atrás, e as sequências genéticas são muito semelhantes com o vírus causador da COVID-19, compartilhando cerca de 79,6% de homologia com SARS-CoV-1 (Zhou *et al*., 2020). A infecção pela COVID-19 causa falhas respiratórias graves e sistêmicas sendo associada à alta mortalidade. A infecção tem uma replicação mais provável em pacientes idosos acometidos por comorbidades (Chen *et al*., 2020).

Pacientes acometidos pela COVID-19 comumente apresentam manifestações neurológicas, tais como tontura, dor de cabeça, consciência prejudicada e convulsão. Além disso, os que apresentaram a forma mais grave da infecção tiveram resposta inflamatória mais acentuada, incluindo contagens de linfócitos mais baixas e citocinas pró-inflamatórias significativamente elevadas em comparação aos pacientes com infecção

mais leve. Este fenômeno pode ser indicativo de imunossupressão nestes pacientes (Mao *et al.*, 2020). Encefalopatia foi relatada, assim como a síndrome de Guillain-Barré e doença cerebrovascular aguda, também vêm emergindo como uma complicação grave. Percebeu-se que frequentemente os acidentes vasculares em pacientes são em decorrência de um estado pró-inflamatório elevado (Ellul *et al.*, 2020). Além disso o coronavírus é capaz de espalhar-se no epitélio olfatório em direção ao sistema nervoso central (Zubair *et al.*, 2020). Após análises preliminares dos padrões imunológicos dos pacientes com os sintomas mais graves da COVID-19, os pesquisadores perceberam que proteínas pro-inflamatórias presentes no sistema, eram expressas em concentrações mais elevadas, em particular, a interleucina 6 (Xu *et al.*, 2020). Uma pesquisa recente descobriu que com a idade avançada, a expressão da proteína ACE2 aumenta, bem como do gene TMPRSS2 em modelos animais (Butowt e Bilinska, 2020). Concomitantemente, um grupo de pesquisadores descobriu que o receptor celular neuropilina-1 (NRP1) pode aumentar significativamente a virulência do SARS-CoV-2. O estudo em camundongos demonstrou o transporte de partículas virais, mediado por NRP1, em direção ao sistema nervoso central (Cantuti-Castelvetri *et al.*, 2020).

Uma vez que a COVID-19 pode atacar diversos sistemas do corpo, neste estudo avaliamos, mediante a ferramenta de docking molecular, um conjunto de medicações interagindo com receptores presentes na sinalização viral, mas também pró-inflamatória e do sistema nervoso central. Além disso calculou-se a predição do grau de especificidade de interação e posterior análise das interações químicas que foram formadas no complexo receptor-ligante. Por fim mediante simulações de dinâmica molecular foi possível validar os resultados obtidos por docking. Vale esclarecer que a técnica de docking molecular é uma metodologia teórica que permite investigar, por meio de modelos computacionais, qual o sítio ativo de uma proteína ou enzima é mais provável de ser ocupado por um determinado composto ou ligante. Os primeiros algoritmos de docking foram desenvolvidos ao longo de 1980, tendo sido imprescindível na descoberta do captopril, a primeira medicação construída computacionalmente (Patrick, 2013). A questão principal de todos os programas de docking é abordar qual combinação de orientação e conformação é a mais favorável em relação a todas as outras combinações possíveis (confôrmeros) (Perola, Walters e Charifson, 2004). Desta forma, os algoritmos de docking molecular executam um algoritmo de busca no qual a conformação do ligante é avaliada recursivamente até que a convergência para a energia mínima seja alcançada. Finalmente, uma função de pontuação de afinidade, a variável de estado ΔGº ($kcal \cdot mol^{-1}$), é empregada para classificar as orientações mais favoráveis (Pagadala, Syed e Tuszynski, 2017).

Considerar totalmente a flexibilidade do receptor ainda representa uma das grandes limitações do docking molecular. Embora tenhamos adotado docking com graus de liberdade rotacional aos ligantes, simulações de dinâmica molecular ainda são essenciais para validar os resultados de docking. Nesse contexto ao longo da pesquisa também utilizamos dinâmica molecular para investigar a estabilidade estrutural do complexo em função do

tempo (Serdyuk, Zaccai e Zaccai, 2007). A dinâmica molecular é uma metodologia bem conhecida e confiável desde 1975 quando M. Karplus e seu grupo de pesquisa realizaram a primeira simulação de dinâmica molecular no contexto biomolecular, porém limitada aos recursos computacionais na época (McCammon, Gelin e Karplus, 1977). Na dinâmica molecular, iterações sucessivas são geradas pela integração das leis de movimento newtonianas consistindo em 4 (quatro) etapas centrais: (1) minimização: liberar o excesso de tensão do sistema; (2) aquecimento: elevar a temperatura do sistema a uma condição específica; (3) equilíbrio: equilibra o sistema antes que as propriedades de energia possam ser mensuradas; (4) produção: etapa de saída que simula a dinâmica do sistema estudado (Leach, 2001).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Protocolos de docking molecular

Todas as estruturas cristalográficas utilizadas nesta pesquisa foram obtidas na base de dados Protein Data Bank (PDB) (Berman et al., 2000) e cuja visualização encontra-se em (veja Figura 1). Em consequência da ausência de estruturas cristalográficas para a proteína TMPRSS2 realizamos uma predição computacional. Inicialmente a sequência de aminoácidos foi obtida do banco de dados UniProt (https://www.uniprot.org/) no formato FASTA, com o código TMPS2_HUMAN. Através do servidor Robetta (http://robetta.bakerlab.org/) foi possível predizer a estrutura cristalográfica da enzima. Devido à falta de estruturas com alto grau de homologia, o método de modelagem *ab-initio* do algoritmo RosettaCM (Song *et al.*, 2013) foi escolhido. A validação estrutural da predição conformacional foi realizada usando a plataforma RAMPAGE (Ramachandran Plot Investigation) (Lovell *et al.*, 2003). Dentre um total de 490 resíduos que constituem a protease TMPRSS2, um grupo de 403 resíduos (82,2%) esteve presente em uma região sem impedimentos estéricos. Nota-se ser recomendado um número acima de (98%) na região mais favorável (Lovell *et al.*, 2003). Portanto, embora a predição conformacional possua algumas limitações, podemos considerar ser consistente para as simulações.

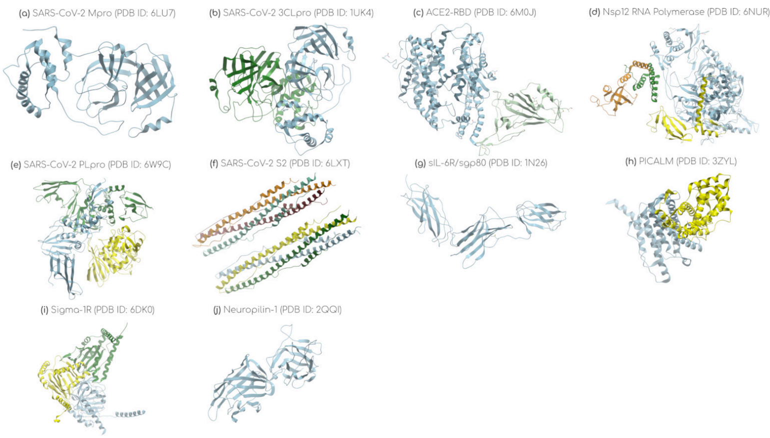


Figura 1: Visualização das estruturas cristalográficas resolvidas através de métodos experimentais por pesquisadores em todo o mundo e que foram imprescindíveis em todas as simulações computacionais nesta pesquisa (Appleton *et al.*, 2007; Jin *et al.*, 2020; Kirchdoerfer e Ward, 2019; Lan *et al.*, 2020; Miller *et al.*, 2011; Osipiuk *et al.*, 2020; Schmidt *et al.*, 2018; Varghese *et al.*, 2002; Xia *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2003)

A versão mais recente do AutoDock Vina 1.1.2 foi adotada (Trott e Olson, 2009) na metodologia do docking, sendo uma ferramenta de encaixe eficiente e amplamente utilizada. A base de dados PubChem (Kim *et al.*, 2019) (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/) foi importante para obtenção da estrutura planar de todas as medicações. O confôrmero foi gerado com um método de mecânica molecular MMFF94 (Merck Molecular Force Field) disponível no software MarvinSketch 20.10. Os arquivos de entrada de docking foram preparados usando a ferramenta AutoDock Tools (ADT) 1.5.7-rc1 (Sanner, 1999). Desta forma, átomos de hidrogênio polares foram adicionados à estrutura, enquanto os apolares foram removidos. Além disso moléculas de água, cofatores e inibidores co-cristalizados foram removidos e cargas parciais de Gasteiger-Marsilli foram atribuídas aos receptores e ligantes. Nota-se que todos os protocolos de docking seguem conforme o proposto pelos próprios desenvolvedores (Forli *et al.*, 2016). Embora as cadeias laterais dos receptores tenham sido consideradas rígidas, todos os graus de liberdade rotacional foram atribuídos aos ligantes.

As simulações foram realizadas em uma única etapa, de forma que o docking foi efetuado considerando as coordenadas do grid box ao centro geométrico do principal sítio de ligação de cada receptor, com um volume de $(126{,}0Å)^3$ como espaço de busca. Além disso, usamos um valor de exaustividade de 400 e o seed pseudo-aleatório foi definido como zero em todas as simulações para garantir a reprodutibilidade. Dentre os confôrmeros resultantes de docking, foi escolhido aquele com o menor ΔG^o. A fim de validar os protocolos de docking, um re-docking dos ligantes co-cristalizados foi realizado para algumas proteínas. Todas as previsões dos resíduos que constituem o sítio de ligação dos

receptores foi adotando o algoritmo fPocket através dos diagramas de Voronoi (Guilloux, Le, Schmidtke e Tuffery, 2009) (ver Tabela 1).

Todas as interações de aminoácidos foram obtidas usando a plataforma ProteinPlus (https://proteins.plus/) (Stierand, Maaß e Rarey, 2006) com o módulo PoseView. Um estudo mais aprofundado do quantitativo de interações intermoleculares foi possível com o Arpeggio (http://biosig.unimelb.edu.au/arpeggioweb/) prevendo interações dentro de uma seção radial de 5,0 Å (Jubb *et al.*, 2017).

Proteína	Resíduos de interação	Coordenadas cartesianas
SARS-CoV-2 Mpro (PDB ID: 6LU7)	Cadeia A: Gly251, Ser254, Val261, Ala260, Thr224, Leu262, Asp263, Ala255, Val247	x = -47,232; y= -1,025; z = 47,896
SARS-CoV-2 S (PDB ID: 6M0J)	Cadeia E: Arg457, Lys458, Asp467, Arg454, Phe456, Tyr473, Pro491, Glu471, Ile472, Ser459, Ser469	x = -37,015; y = 42,687; z = 12,916
ACE2 (PDB ID: 6M0J)	Cadeia A: Gly319, Thr548, Gln552, Phe555, Pro321, Leu320, Met383, Gly551, Ala384, Gln380, Val318	x = -14,764; y = 15,986; z = -3,539
SARS-CoV-2 PLpro (PDB ID: 6W9C)	Cadeia B:Tyr273, Cys111, Gly287, Thr115, Ile285, Leu118, Ala114, Asn110, Ile104, Trp106, Asp286	x = -20,546; y = 10,027; z = 35,228
SARS-CoV-2 S2 (PDB ID: 6LXT)	Cadeia A: Ser940, Ser939, Ser943; Cadeia C: Glu1188, Asp1184, Arg1185, Lys1181, Glu1182	x = 10,747; y = -9,241; z = -23,509
TMPRSS2	Cadeia A: Pro63, Ser254, Arg255, Gln270, Asn62, Ser61, Val271, Gly282, Glu395, Thr393, Ser394, His279	x = 22,146; y = 3,117; z = 4,967
sIL-6R (PDB ID: 1N26)	Cadeia A: Glu96, Val93, Pro121, Thr120, Ser119, Pro117, Trp115, Ser122, Thr125, Leu69, Pro94, Pro95	x = 27,697; y = 47,105; z = 62,865
PICALM (PDB ID: 3ZYL)	Cadeia A: Met244; Cadeia B: Tyr237, Ile215, Leu218, Leu219, Tyr222, Met225, Gly233, Ile236, Cys230, Leu234	x = 12,479; y = -2,025; z = 42,479
Sigma-1R (PDB ID: 6DK0)	Cadeia A: Phe191, Asp188, Ser192, Gly88, Asn85, Trp89	x = -7,049; y = 33,830; z = -32,554
Neuropilina-1 (PDB ID: 2QQI)	Cadeia A: Arg463, GLu460, Asp444, Gly440, Val438, Leu464, Val465, Met437, Thr466	x = -3,705; y = 20,874; z = 5,879

Tabela 1: Aminoácidos interagindo com o sítio de ligação mais provável a uma distância de corte de 2Å . As coordenadas correspondem ao centro geométrico do respectivo sítio de ligação. Deve-se notar que o complexo ACE2-RBD (PDB ID: 6M0J) teve suas cadeias analisadas separadamente para prever o sítio de ligação associado a cada proteína.

Nota-se que também realizamos o docking sob receptores não diretamente envolvidos na sinalização viral para atestar a especificidade de interação das medicações. Desta forma, a estrutura adotada para o receptor de serotonina 5-HT1B possui PDB ID: 4IAQ com resolução de 2,8 Å obtida por difração de raios-X e resolvida por (Wang *et al.*, 2013). O espaço de busca foi centrado nas coordenadas do sítio de ligação mais provável (x = -9,528; y = 14,127; z = 6,899), conforme previsto pelo algoritmo fPocket. Também escolhemos o receptor ionotrópico de glutamato 2 com PDB ID: 5H8S com resolução de 1,70 Å resolvido por (Hackos *et al.*, 2016) e cujo sítio apresentou as coordenadas em (x = 21,491; y = 6,032; z = 40,645). Todas as simulações foram realizadas usando o espaço de busca $(126\ Å)^3$ localizado a partir do sítio de ligação para cada receptor.

2.2 Protocolos de dinâmica molecular

Os arquivos de trajetória referentes às simulações MD proteína-ligante foram disponibilizados pelo grupo D. E. Shaw Research como acesso aberto (https://www.deshawresearch.com/) (D. E. Shaw Research, 2020). Conforme descrito pelos próprios autores, e referente aos arquivos selecionados nesta pesquisa, apenas a solvatação implícita das moléculas de água foi considerada, além da presença do cofator metálico Zinco enquanto o receptor foi o complexo trimérico da glicoproteína de pico (S) na conformação fechada (PDB ID: 6VXX) descrita pelo campo de força Amber ff99SB. O sistema foi neutralizado mediante a adição de íons Na+ e Cl- na concentração fisiológica de 0,15M. A partir da estrutura resultante no equilíbrio do complexo proteína-ligante foi realizado o cálculo de trajetórias. Desta forma, as simulações foram realizadas na temperatura de 310K com o ensemble NPT no intervalo de aproximadamente 2 μs. Ao longo das análises RMS foram todas em relação ao Cα do complexo proteína-ligante, onde adotou-se o frame 0 como referencial. A estimativa do erro nos valores RMSD, RMSF e ligações de Hidrogênio foi mediante o desvio padrão das medidas com o decorrer do tempo.

Através desses importantes resultados pudemos estudar mais profundamente algumas das medicações presentes no docking molecular, e assim, validar os resultados. A análise de trajetórias e construção de gráficos foram possíveis com as bibliotecas MDAnalysis (Michaud-Agrawal et al., 2011) e Matplotlib implementadas na linguagem de programação Python 3. O cálculo das ligações de Hidrogênio formadas ao longo da simulação foi mediante um plugin presente no software VMD 1.9.4a.51 onde a distância doador-aceptor foi de 3,0 Å enquanto o ângulo de corte foi de 20º.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estimativa do valor relativo de ΔGº mediante docking molecular

Primeiramente devemos destacar que a opção pelo estudo de outras vias de sinalização no docking molecular, é uma consequência da escassez de estudos

computacionais na sinalização do sistema nervoso ou pró-inflamatório referente à COVID-19. Inicialmente houve uma preocupação com a validação dos resultados de docking, por isso foi importante realizar uma análise adicional via re-docking (ver Figura 2). A partir dos resultados, concluímos que a predição do confôrmero teve um RMSD, de fato, inferior a 2Å em relação ao ligante co-cristalizado, estando, portanto, de acordo com o valor recomendado na literatura (Bursulaya *et al*., 2003). A minimização de erros no docking foi pela análise de inúmeros receptores e adoção de alta exaustividade para diminuir, na medida do possível, o viés.

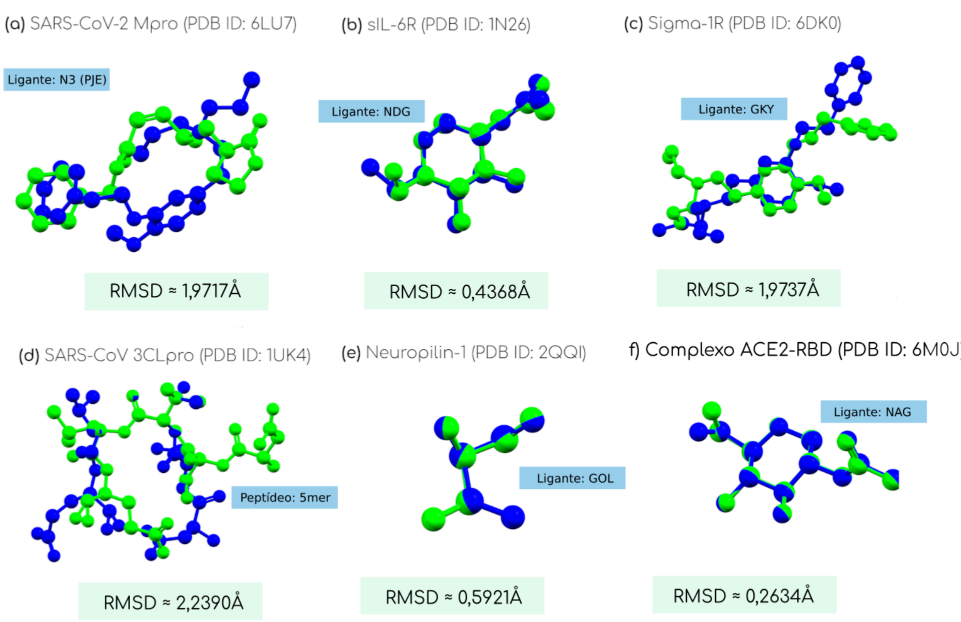


Figura 2: Resultados do re-docking através da visualização da sobreposição estrutural entre o confôrmero de menor ΔGº teoricamente obtido via docking e o respectivo ligante co-cristalizado. Mediante o auxílio da plataforma LS-Align (Hu *et al*., 2018), obteve-se o valor de RMSD. A visualização gráfica deu-se por meio da versão acadêmica do software Mercury 4.3.0.

Os resultados do docking foram organizados de forma que os valores médios mais negativos de ligação ΔGº fossem alocados na parte superior (ver Figura 3), indicando quais compostos interagem mais espontaneamente com o receptor. A melhor interação com os receptores virais ocorreu com o antiviral ledipasvir, em destaque com a protease 3CLpro, TMPRSS2 e Neuropilina-1. Dentre 71 medicações, apenas um total de 21 atenderam aos nossos critérios de seleção (ΔGº ≤ -9.0 kcal·mol-1) e assim indicando uma afinidade de ligação expressiva contra as enzimas estudadas.

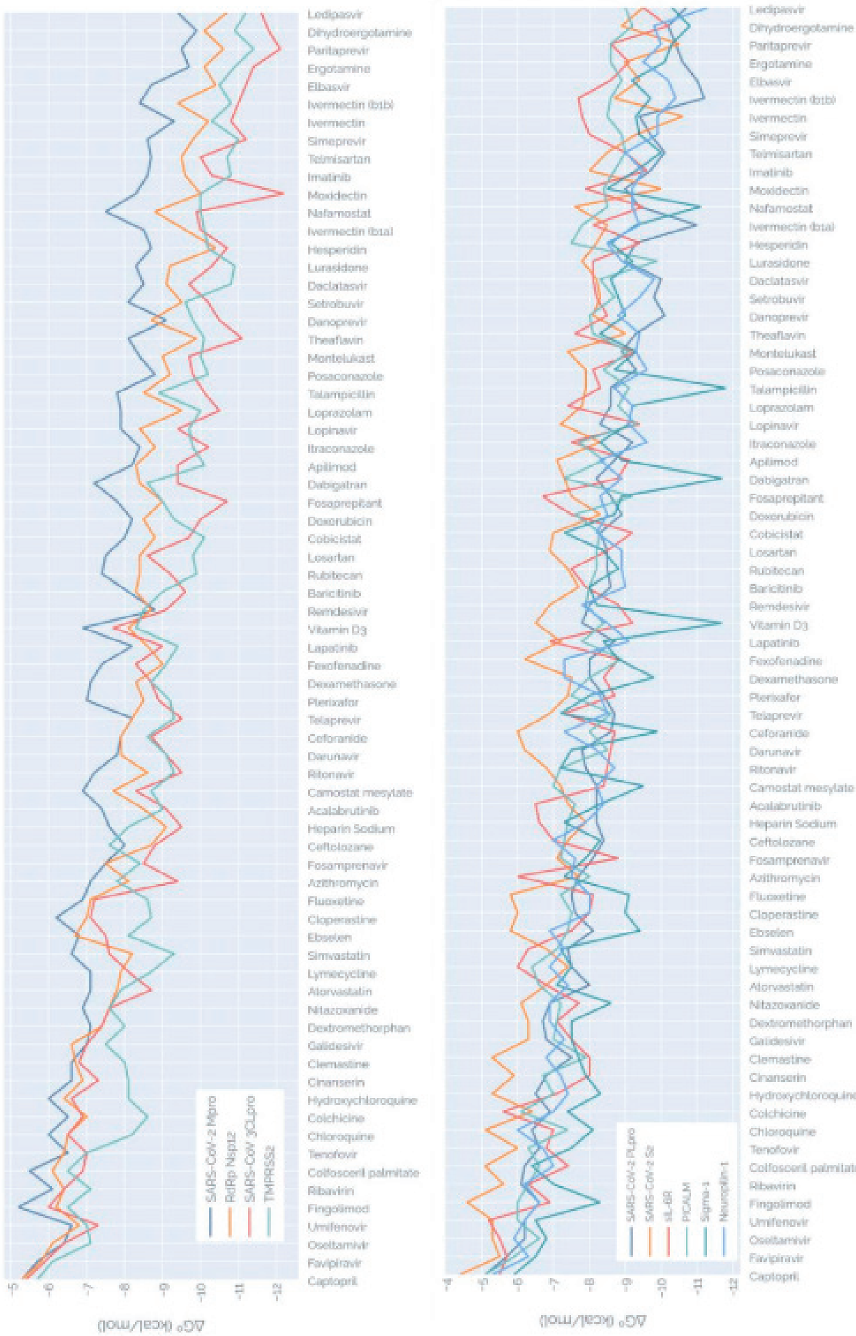


Figura 3: Gráfico destacando como o valor médio ΔGº de interação varia entre os complexos ligante-receptor estudados. Observe que os ligantes foram ordenados em ordem decrescente de afinidade de interação (da parte superior à inferior).

Ligante	Mpro	Nsp12	3CLpro	TMPRSS2	PLpro	S2	sIL-6R	PICALM	Sigma-1R	Neuropilina-1	ΔGº
Ledipasvir	-9,4	-10,7	-11,6	-11,2	-10,7	-9,5	-9,5	-9	-10,3	-11,3	-10,3
Dihydroergotamina	-9,9	-10,1	-11,8	-10,9	-10,2	-8,9	-10,2	-9,2	-10,8	-9,8	-10,2
Paritaprevir	-9,5	-10,6	-12,1	-11,4	-10,4	-10,5	-8,6	-8,6	-10,3	-10	-10,2
Ergotamina	-9,7	-10,1	-11,4	-10,9	-10,6	-9	-9,1	-8,6	-10,1	-9,5	-9,9
Elbasvir	-8,7	-10,4	-11,2	-10,5	-11	-9,4	-8,6	-8,9	-9,2	-10,2	-9,8
Ivermectina (b1b)	-8,4	-9,4	-11	-10,8	-11,2	-8,7	-7,7	-8,6	-9,7	-10,4	-9,6
Ivermectina	-9,3	-10,2	-10,8	-10,3	-9,4	-10,6	-7,8	-8,5	-9,3	-9,9	-9,6
Simeprevir	-8,6	-9,8	-11,2	-11	-9,7	-9,3	-8	-8,9	-9,4	-9,9	-9,6
Telmisartan	-8,7	-9,5	-10	-10,7	-10,1	-8,5	-9	-9	-10	-9	-9,5
Imatinibe	-8,6	-9,6	-10,3	-10,8	-9,7	-8	-9,6	-8,7	-9,3	-9,5	-9,4
Moxidectin	-8,3	-10	-12,2	-10	-9	-10	-7,9	-8,4	-8,5	-9,2	-9,4
Nafamostate	-7,5	-8,8	-9,9	-10	-9,4	-7,6	-9,5	-8,5	-11,1	-9,2	-9,2
Ivermectina (b1a)	-8,5	-9,6	-10	-10,1	-11	-8,5	-8,1	-7,8	-9,3	-9,4	-9,2
Hesperidina	-8,7	-10,4	-10,7	-10,2	-9,3	-8,2	-9,4	-7,5	-8,6	-8,5	-9,2
Lurasidona	-8,3	-9,2	-10,3	-10,9	-9	-7,8	-8,1	-9,9	-9,2	-8,9	-9,2
Daclatasvir	-8,5	-9,1	-9,7	-10,8	-10	-8,2	-8,1	-8,3	-8,6	-9,8	-9,1
Setrobuvir	-8,1	-9,5	-10,2	-9,6	-9,8	-8,3	-8,2	-8,7	-8,8	-9,4	-9,1
Danoprevir	-9,1	-8,7	-10,5	-9,8	-10,1	-8,1	-8,5	-8	-9	-8,8	-9,1
Theaflavina	-8,1	-9,9	-11,1	-10,1	-9,3	-9	-7,6	-8,1	-8,3	-9,4	-9,1
Montelucaste	-8,4	-9	-9,7	-10	-8,9	-7,4	-9,3	-9,1	-9,3	-9,3	-9,0
Posaconazole	-8,8	-9,2	-9,8	-10,2	-9,3	-7,9	-8,1	-8,4	-8,7	-9,6	-9,0
Talampicillina	-7,8	-8,5	-10,1	-8,9	-8,6	-7,9	-8,3	-9,1	-11,8	-8,7	-9,0
Loprazolam	-7,9	-9,5	-10,5	-10	-8,6	-7,8	-7,4	-8,8	-9,2	-9,2	-8,9
Lopinavir	-7,9	-8,4	-9,4	-9,7	-8,3	-7,2	-9,4	-9,3	-9,1	-9,1	-8,8
Itraconazole	-8,4	-8,8	-10,2	-9,8	-9,2	-8,3	-7,5	-7,7	-8,3	-9,6	-8,8
Apilimode	-8,2	-8,3	-9,4	-10,1	-8,7	-7,1	-9,1	-8,4	-8,9	-8,3	-8,7
Dabigatran	-7,2	-8,4	-9,4	-8,6	-8,2	-7,3	-8,8	-7,3	-11,7	-8,9	-8,6
Fosaprepitante	-7,8	-9	-10,7	-9	-8,6	-7,5	-6,7	-9,2	-8,9	-8,3	-8,6
Doxrubicina	-8,2	-8,5	-10	-9,3	-8,9	-8,3	-7,5	-7,6	-8,7	-8,5	-8,6
Cobicistate	-8	-8,8	-9,7	-10,1	-8,3	-7	-9,2	-8,3	-7,3	-8,2	-8,5
Losartana	-7,5	-8,4	-8,6	-9,8	-8,5	-6,9	-8,5	-8,2	-8,4	-8,9	-8,4
Rubitecan	-7,4	-8,4	-9,2	-9,9	-8,5	-7,4	-7,5	-8,2	-8,8	-8,9	-8,4
Baricitinibe	-8,1	-8,3	-9,6	-9	-8,6	-7,7	-7,9	-8	-8	-9	-8,4
Remdesivir	-8,8	-8,7	-9,1	-8,5	-8	-6,9	-8,8	-7,9	-8,2	-7,8	-8,3
Vitamina D3	-6,9	-8,1	-7,7	-8,3	-7,8	-6,5	-9,2	-8,4	-11,7	-8,5	-8,3
Lapatinibe	-8,2	-8,6	-9	-9,4	-8,7	-7,2	-6,9	-7,8	-8,4	-9,1	-8,3
Fexofenadina	-7,4	-9	-8,3	-9,1	-8	-6,2	-8,8	-8,9	-8,8	-7,3	-8,2
Dexamethasona	-7,1	-8,3	-8,7	-8,7	-8	-7,5	-8,4	-8	-9,8	-7,3	-8,2
Plerixafor	-7	-8,5	-8,9	-9,2	-8,4	-7,4	-8,7	-7,5	-8	-8,3	-8,2
Telaprevir	-8,2	-8,2	-9,5	-9,3	-8,7	-6,9	-7,3	-8,6	-7,2	-8,5	-8,2
Ceforanida	-7,9	-7,9	-8,7	-8,6	-8,6	-6	-8,7	-8	-9,9	-7,3	-8,2
Darunavir	-7,8	-7,9	-9,1	-9,1	-7,8	-6,2	-8,6	-8,5	-7,5	-8,2	-8,1
Ritonavir	-7,2	-8,6	-9,5	-9,3	-7,9	-6,8	-8,5	-7,2	-7,2	-8,7	-8,1
Camostate	-6,9	-7,7	-8,3	-8,7	-8,2	-7,2	-8,4	-7	-9,5	-8,2	-8,0
Acalabrutinibe	-7,4	-8,5	-9,1	-9	-8,2	-7,4	-6,5	-7,6	-8,3	-8,4	-8,0
Heparina	-7,6	-9,1	-9,5	-8,1	-8,2	-7,9	-6,6	-7,4	-7,3	-7,9	-8,0
Ceftolozane	-8	-8,7	-8,8	-7,6	-8,4	-7,4	-7	-7,3	-8,3	-7	-7,9
Fosamprenavir	-7,5	-7,5	-8,5	-8,4	-8,1	-7,1	-8,8	-7,2	-7,9	-7,6	-7,9
Azitromicina	-7,1	-8,1	-9,4	-7,8	-7,7	-7,7	-6	-8	-7,3	-7,5	-7,7
Fluoxetina	-6,9	-7,1	-7,2	-8,6	-7,5	-5,8	-8,1	-7,2	-9,1	-8	-7,6
Cloperastina	-6,2	-7	-7,1	-8,7	-7,6	-6	-8	-7,5	-9	-8	-7,5
Ebselen	-6,8	-6,7	-7,5	-8,1	-8,1	-5,8	-7,5	-7,4	-9,4	-6,9	-7,4
Simvastatina	-6,6	-8,2	-7,6	-9,3	-7,4	-6,8	-6,3	-7,1	-7,2	-7,3	-7,4
Limeciclina	-7,1	-7,9	-8,1	-8,7	-7,5	-7,4	-6	-6,4	-7,5	-6,9	-7,4
Atorvastatina	-7,1	-7,8	-8,7	-7,9	-8	-6,8	-6,8	-6,6	-7,1	-7,4	-7,4
Nitazoxanida	-6,9	-7,6	-7,6	-7,6	-6,9	-6,1	-7,7	-7,2	-8,6	-6,9	-7,3
Dextrometorpano	-7,1	-7,4	-7,4	-8	-6,7	-6,3	-7,1	-7,1	-7,5	-6,9	-7,2
Galidesivir	-7	-6,6	-7	-7,5	-6,8	-6,3	-7,5	-7	-7,5	-7,3	-7,1
Clemastina	-6,6	-6,7	-6,8	-8	-7,5	-5,3	-8	-7,9	-7,7	-6,8	-7,1
Cinanserina	-6,6	-6,9	-7,3	-8,1	-6,8	-5,9	-8	-6,7	-7,9	-7,2	-7,1
Hidroxicloroquina	-6	-6,4	-6,6	-8,1	-6,5	-5,3	-7,1	-7	-8,3	-7,4	-6,9
Colchicina	-6,5	-7	-6,9	-8,6	-6,9	-6,4	-5,6	-6,1	-7,4	-7	-6,8
Cloroquina	-6	-6,5	-6,5	-8,2	-6,4	-5,1	-7	-7,4	-8,1	-6	-6,7
Tenofovir	-6,5	-6,4	-7	-7	-6,6	-6	-6,8	-6,3	-7,5	-6,7	-6,7
Colfosceril	-5,5	-6,1	-6,9	-6,5	-6,2	-5,1	-7,4	-6,6	-6,4	-7	-6,4
Ribavirina	-6,1	-6,4	-6,4	-7,1	-6,1	-5,6	-6,3	-6,3	-7	-6,2	-6,4
Fingolimod	-5,2	-6,2	-6	-6,5	-6,6	-4,6	-6,9	-6	-8,3	-6,6	-6,3
Umifenovir	-6,6	-6,8	-7,3	-7	-6,2	-5,3	-5,2	-6	-6,5	-6,2	-6,3
Oseltamivir	-6,4	-6,1	-6,4	-7,1	-6,2	-5,3	-5,5	-6,6	-6,8	-5,9	-6,2
Favipiravir	-5,7	-5,8	-5,9	-6,1	-5,7	-5,5	-5,7	-5,9	-6,5	-6,3	-5,9
Captopril	-5,3	-5,3	-5,4	-5,7	-5,1	-4,4	-5,5	-5,1	-5,9	-5,3	-5,3

Tabela 2: Valores relativos de afinidade ΔGº ($kcal{\cdot}mol^{-1}$) de interação com alguns importantes receptores envolvidos no processo de replicação viral e outras vias de sinalização.

Entre as conclusões mais inesperadas está a ivermectina, que provavelmente devido à sua grande geometria molecular favorece uma maior probabilidade de alguns contatos polares com receptores diversos, mas também poderia ser inevitavelmente mais suscetível a efeitos adversos sob altas concentrações. Os resultados do docking destacam a grande probabilidade termodinâmica de interação entre ivermectina e compostos semelhantes com as proteínas sIL-6R e PICALM. Além disso, a interação com a enzima TMPRSS2 indica a possibilidade de aumento do pH intracelular, comportando-se de forma semelhante à classe dos agentes lisosomotrópicos, dificultando portanto a entrada da glicoproteína Spike na membrana plasmática. Embora os resultados *in silico* sejam muito promissores, fatores farmacocinéticos limitam a eficácia em estudos clínicos da ivermectina contra a COVID-19 (Schmith, Zhou e Lohmer, 2020). Curiosamente, a ivermectina é reportada por ser eficaz contra muitos vírus de RNA de fita simples, como Zika, Dengue, febre amarela, Chikungunya e até mesmo o vírus de imunodeficiência humana (HIV) (Heidary e Gharebaghi, 2020).

É importante notar que a diminuição da proteína ACE2 aumenta a suscetibilidade patológica à hipertensão arterial e infarto do miocárdio. Portanto, é um possível efeito adverso decorrente de medicações que interagem notavelmente com este receptor e quando administradas em altas concentrações (Wang *et al.*, 2012). O único fármaco que interfere na replicação viral, sem interagir significativamente com o receptor ACE2, foi a estrutura do danoprevir administrada no tratamento do HCV.

O dabigatrano apresentou comportamento inesperado com o Sigma-1R, com energia livre de interação de -11,5 kcal·mol-1, possivelmente devido ao grande número de ligações de Hidrogênio provenientes de seus grupos carboxila e amina. Contudo esse comportamento não é verificado com os outros receptores e proteases. O medicamento montelucaste administrado a pacientes afetados por várias condições de asma, mostrou uma interação significativa com sIL-6R, reforçando que o mecanismo em doenças respiratórias pode ser minimizar o processo hiperinflamatório. No entanto a interação com os receptores virais foi um pouco menos expressiva. Com base nos resultados de docking, parece que os medicamentos para doenças aparentemente sem qualquer correlação entre si têm valores ΔG^o semelhantes e, portanto, tendo interações significativas com os receptores do SARS-CoV-2. É digno de nota que medicamentos diferentes, com diferentes funções, estruturas e finalidades, têm mostrado grande afinidade com as várias biomoléculas que poderiam afetar significativamente o vírus. Contudo, muitos medicamentos também apresentaram valores ΔG^o abaixo da média dos melhores resultados obtidos. Espera-se que algum padrão, seja estrutural ou funcional, se torne perceptível à medida que mais fármacos são testados. As aminoquinolinas cloroquina e a hidroxicloroquina indicaram baixa afinidade de interação seja na sinalização viral ou pró-inflamatória apresentando $\Delta G^o \approx -6.9$ kcal·mol^{-1} e -6,7 kcal·mol^{-1}, respectivamente.

É importante destacar o papel dos anticoagulantes na modulação dos receptores virais, como o ligante nafamostate, apresentando interação significativa com os receptores

Sigma-1 com -11,1 kcal·mol^{-1}, e valor médio quando analisado todos os receptores de -9,3 kcal·mol^{-1}, que pode ser um substituto eficaz da heparina ou mesmo administrado como adjuvante. Além disso, os resultados corroboram os estudos *in vitro* (Hoffmann *et al*., 2020) no que diz respeito à sua capacidade de minimizar a ativação do vírus SARS-CoV-2, além de possuir um maior potencial de modulação em relação ao mesilato de camostate. Os dois medicamentos administrados para tratar o HCV (vírus da Hepatite-C), ledipasvir e daclatasvir, foram teoricamente extremamente promissores tanto com receptores virais quanto a citocina pró-inflamatória sIL-6R, com valores médios de -10,2 e -9,1 kcal·mol^{-1}, respectivamente.

O complexo ledipasvir com a proteína sIL-6R resultou em interações notáveis, de modo que houveram 3 interações carbonila, um total de 17 ligações de hidrogênio, 141 contatos hidrofóbicos, e a formação de 4 interações iônicas além de um total de 5 contatos aromáticos no complexo. Isso portanto reflete diretamente na energia livre de interação que foi notável em comparação a todas as medicações analisadas. Apesar de tudo, embora o composto ledipasvir obtido por abordagens *in silico* seja teoricamente eficaz na modulação dos receptores SARS-CoV-2 além da via pró-inflamatória, estudos pré-clínicos e clínicos ainda seriam essenciais.

O paritaprevir apresentou significativa afinidade de ligação com o SARS-CoV-2 Mpro e o SARS-CoV-2 3CLpro, principalmente devido à combinação de dois fatores: a) a interação via ligação de hidrogênio com o resíduo de treonina (Thr199A e Thr169A); b) grande interação hidrofóbica com a cadeia alicíclica do fármaco. Comportamento semelhante é verificado com o receptor Nsp12 RNA polimerase (veja a Figura 4). Os resultados parecem sugerir que os medicamentos de maior afinidade são aqueles com significativas ligações de Hidrogênio e portanto com um grande número de interações não-covalentes.

Inesperadamente mesmo fármacos estruturalmente diversos e distintos em vários aspectos, a interação com o respectivo sítio de ligação de cada receptor mostrou-se notável, permitindo-nos concluir que potenciais fármacos de reposicionamento, *a priori,* não necessariamente possuem radicais ou grupos funcionais em comum. Ainda que as simulações de docking tenham suas limitações, constituem uma abordagem imprescindível quando se pretende analisar muitos ligantes e receptores. Desta forma, a partir dos resultados de docking poderíamos então priorizar determinados medicamentos para estudos mais aprofundados *in silico* ou mesmo ensaios experimentais.

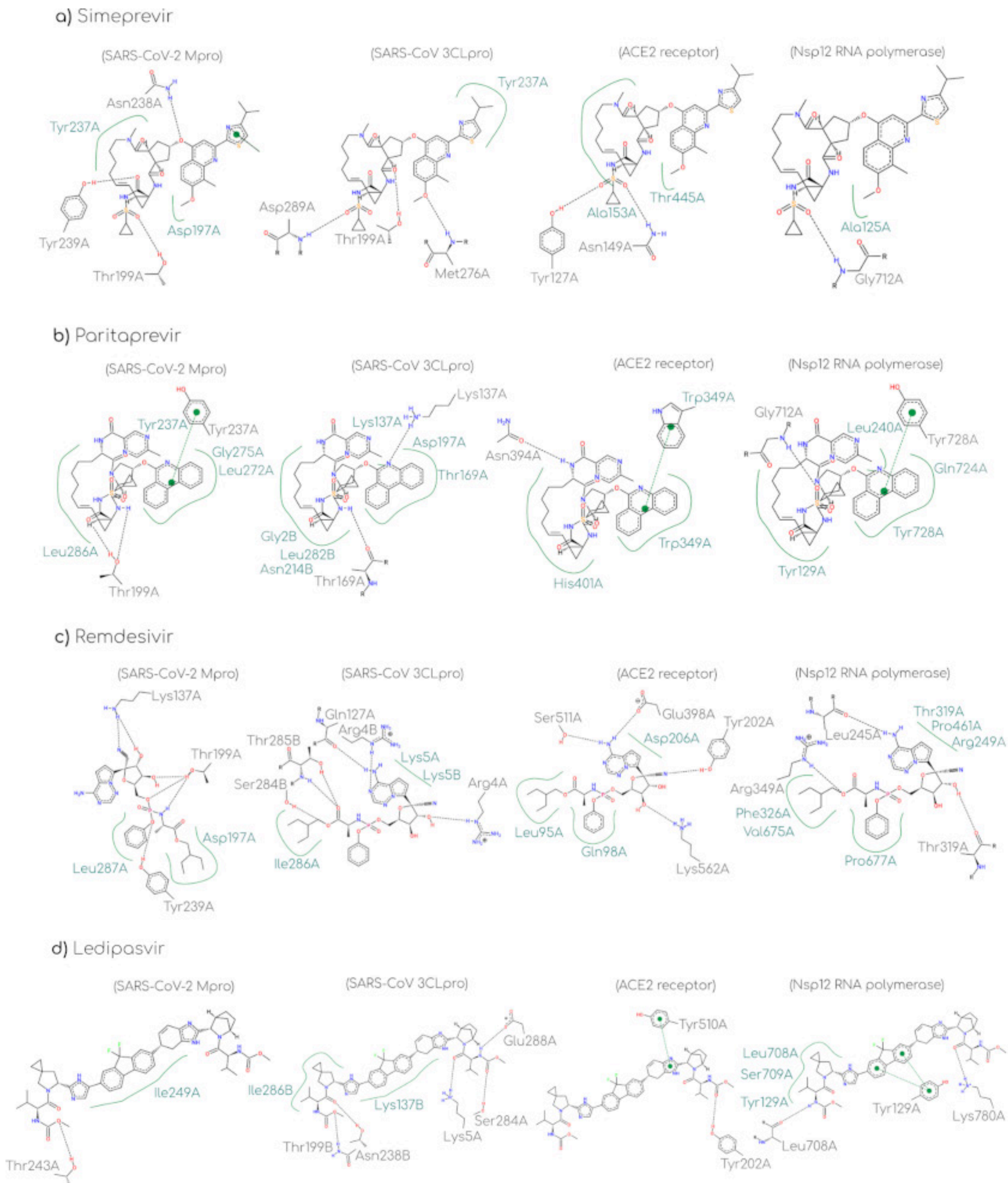


Figura 4: Diagramas 2D de interação de aminoácidos com os medicamentos simeprevir, paritaprevir, remdesivir e ledipasvir. Todos os diagramas foram criados usando a ferramenta ProteinPlus (Stierand, Maaß e Rarey, 2006). As linhas tracejadas em preto representam interações não-covalentes (ligações de Hidrogênio ou metálicas). As linhas não-tracejadas e que estão em verde correspondem a contatos hidrofóbicos. Por fim, as linhas tracejadas em verde referem-se a interações mediante empilhamento π-π.

3.2 Predição da especificidade de interação

Por fim, ao analisar os compostos com maior pontuação média de energia livre, percebemos que alguns podem ser classificados como “frequent hitters” ou falso-positivos, pois interagem com diversos receptores (ver Tabela 3) além de apresentarem alta probabilidade de inespecificidade (ver Tabela 4). Segundo os desenvolvedores da plataforma Hit Dexter 2.0 (Stork *et al*., 2019), as predições via redes neurais do grau de especificidade podem ajudar na decisão e na prioridade dos experimentos, mas não podemos considerar estritamente os resultados. Devido a incidência de falso-positivos propomos comparar os 12 (doze) compostos com as pontuações mais altas contra um receptor não diretamente correlacionado à replicação viral, o receptor de recaptação de serotonina 5-HT1B (PDB ID: 4IAQ) e o receptor de glutamato GluR2 (PDB ID: 5H8S). A partir destes resultados percebe-se ser contraditório de que a ivermectina pudesse ser administrada em pacientes acometidos pelo transtorno depressivo ou de ansiedade generalizada apenas porque a afinidade com receptores do CNC foram expressivas. Por isso estudos *in silico* mais profundos são extremamente importantes, além de ensaios experimentais para validar as conclusões.

O ledipasvir apresentou uma probabilidade percentual de especificidade de 79%, sendo portanto uma medicação bem mais seletiva que a dihidroergotamina mesmo com valores de energia livre semelhantes. A ivermectina embora tenha apresentado resultados promissores no docking, foi classificada como falso-positivo em decorrência da expressiva inespecificidade de 93%.

Portanto, a incidência de falso-positivos é uma das limitações mais frequentes em simulações de docking. Desta forma, para minimizar falhas o ideal seria a validação mediante dinâmica molecular ou a futura realização de ensaios enzimáticos *in vitro* para diferentes sinalizações do vírus, seja para receptores pró-inflamatórios ou mesmo no CNC.

Ligante	Receptor 5-HT_{1B}	Receptor GluR2	ΔGº
Ledipasvir	-11,4	-11,5	-11,5
Dihidroergotamina	-10,8	-10,5	-10,6
Paritaprevir	-11,5	-12,2	-11,8
Ergotamina	-10,1	-10,3	-10,2
Elbasvir	-9,9	-9,2	-9,5
Ivermectina (b1b)	-9,3	-11,1	-10,2
Ivermectina	-9,5	-11,4	-10,4
Simeprevir	-11,7	-10,4	-11,0
Telmisartan	-12,2	-9,2	-10,7
Imatinibe	-12,1	-9,8	-10,9
Moxidectin	-11	-9,7	-10,3
Nafamostat	-10,3	-8,5	-9,4
Ivermectina (b1a)	-9,8	-11	-10,4
Hesperidina	-10,4	-9,3	-9,8
Lurasidone	-11,4	-10,2	-9,1
Daclatasvir	-10,2	-9,4	-9,8
Setrobuvir	-10.7	-10,6	-9,6
Danoprevir	-8.6	-8,6	-8,9
Teaflavina	-10.9	-10,9	-9,6
Montelucaste	-11,2	-8,3	-9,7
Posaconazole	-8.9	-9,4	-9,2
Talampicilina	-9.9	-9,9	-8,9

Tabela 3: Resultados de docking em $kcal \cdot mol^{-1}$ para os fármacos de baixa especificidade na interação com receptores não diretamente correlacionados à replicação viral.

Ligante	PSA	CDRA	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	clogP	pKa	Violações RO5
Ledipasvir	0,21	0,2	889	6,39	5,29	2
Dihydroergotamina	1	1	583,68	2,08	8,39	1
Paritaprevir	0,24	0,14	765,88	3,15	2,64	2
Ergotamina	0,91	0,72	581,66	2,27	7,78	1
Elbasvir	0,15	0,19	882,02	5,43	6,06	2
Ivermectina	0,93	0,38	1737,16	6,63	-3,4	3
Simeprevir	0,2	0,2	749,94	4,28	1,61	2
Telmisartan	0,15	0,14	514,62	5,98	6,13	2
Imatinibe	0,21	1	493,6	3,38	8,27	0
Moxidectin	0,33	0,42	639,82	4,95	2,81	1
Nafamostat	0,27	0,46	347,37	2,11	11,32	0
Hesperidina	0	0	610,56	-1,06	-3,6	3
Lurasidona	0,24	0,22	492,68	4,13	8,5	0
Daclatasvir	0,13	0,16	738,87	4,14	6,09	2
Setrobuvir	0,17	0,14	560,62	2,22	0,69	1
Danoprevir	0,21	0,25	731,83	2,7	-3,5	2
Montelukast	1	1	586,18	7,2	3,12	2
Posaconazole	0,19	0,29	700,78	4,36	3,93	2
Talampicilina	0,18	0,13	481,52	2,04	7,23	0

Tabela 4: Resultados da predição de probabilidade de um ligante ser classificado como "frequent hitter". Foram adotadas as duas abordagens de aprendizado de máquina disponíveis na plataforma Hit Dexter 2.0 (Stork et al., 2019) sendo treinado com PSA (ensaios de triagem primária) e CDRA (ensaios de dose-resposta confirmatórios) no cálculo preditivo para altamente falso-positivos. Todas as previsões de parâmetros físico-químicos e violações do filtro de Lipinski foram feitas usando a plataforma SwissADME (Daina, Michielin e Zoete, 2017). Os valores do pK_a sob condições alcalinas foram obtidos na base de dados DrugBank mediante predição no plugin MarvinSketch.

3.3 Dinâmica molecular proteína-ligante

A análise RMS baseada em dados públicos é encontrada em (veja Figura 5) onde estudou-se o complexo de 8 (oito) medicamentos com a glicoproteína Spike. As trajetórias resultantes do MD são muito sensíveis a qualquer ruído numérico em comparação com outros métodos computacionais menos complexos. Desta forma, maiores intervalos de tempo garantem uma maior probabilidade de convergência e menores disparidades entre duas simulações realizadas nas mesmas condições. Portanto, foi muito importante complementar os resultados de docking com simulações em cerca de 2 μs, o suficiente para minimizar conclusões enviesadas.

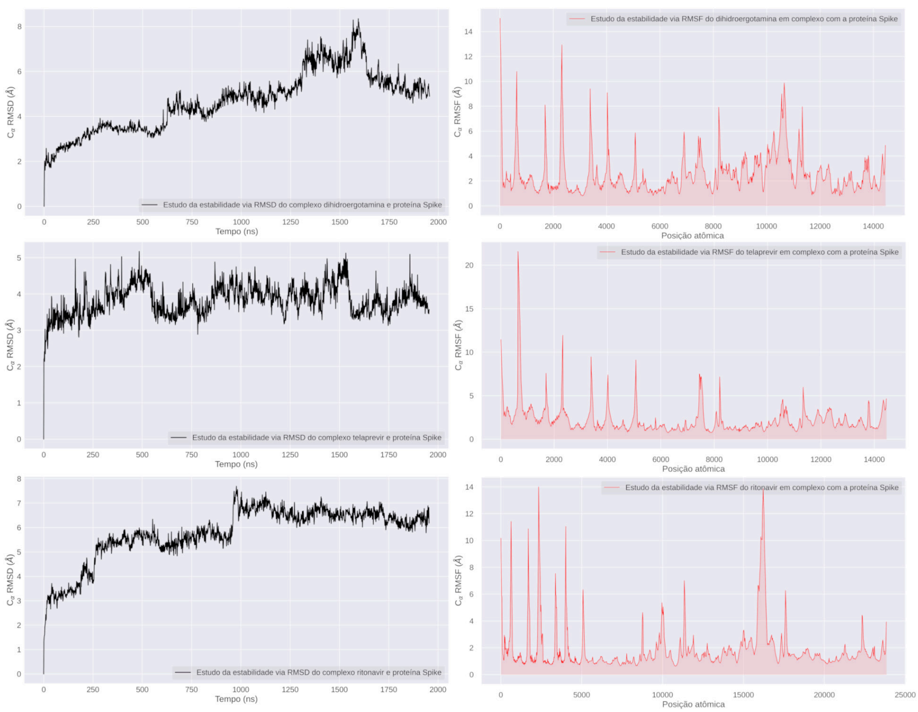


Figura 5: Simulações em cerca de 2 μs com os medicamentos dihidroergotamina, telaprevir e ritonavir. É apresentado as análises RMS em relação ao Cα do complexo proteína-ligante.

Primeiramente deve-se notar que a flexibilidade estrutural no receptor pode contribuir tanto para o aumento da afinidade com o ligante quanto pelo contrário. Isso vai depender se as moléculas do ligante são altamente rígidas, onde o aumento da flutuação estrutural reduzirá criticamente a afinidade pelo medicamento. Em contraste, haverá um comportamento oposto para moléculas mais flexíveis, onde o aumento da mobilidade no receptor tornaria a afinidade de ligação ainda maior (Forrey, Douglas e Gilson, 2012).

Consequentemente maiores flutuações são uma indicação de mudanças conformacionais mais significativas e, portanto, quando se tem ligantes com poucos graus de liberdade rotacional a afinidade ΔG^o tende a diminuir.

O fármaco dihidroergotamina apresentou picos de flutuação em torno de 14Å, mas pela baixa flexibilidade da medicação a afinidade com a Spike poderia ser prejudicada. Quando analisado a média de estabilidade percebe-se ser o medicamento que acarretou a menor mobilidade dentre todos na proteína Spike e, portanto, corroborando os resultados de docking referente à expressiva atividade modulatória contra o vírus. Em outras palavras, neste caso a maior afinidade de interação refletiu em maiores instabilidades da proteína Spike observados pela dinâmica molecular.

Uma conclusão notável é o potencial de modulação do medicamento telaprevir e por conta da grande flexibilidade, os significativos picos de flutuações atômicas em cerca de 20Å expressam uma afinidade de interação notável com a proteína Spike. Quanto aos valores médios, expressou a segunda maior média RMSD dentre os analisados o que também corrobora os resultados de docking. Resultados semelhantes referem-se ao ritonavir com picos de flutuações em aproximadamente 14Å, que expressou uma das maiores médias RMSD dentre os analisados. A alta flexibilidade do ritonavir esteve em consonância com a significativa instabilidade na proteína Spike. Por outro lado, as flutuações RMSF não foram expressivas e muito se assemelham a medicamentos com resultados também próximos no docking tais como telaprevir e darunavir.

Enquanto isso o antiparasitário nitazoxanida gerou picos de flutuações relativamente altos em torno de 10Å. Ainda que a média RMS se assemelhe a medicações mais promissoras conforme o docking, para este caso onde o ligante é pouco flexível uma alta flutuação de pico é um importante indício de que a modulação do receptor viral não foi tão expressiva comparada às demais medicações.

O medicamento atorvastatina por ser mais flexível sua afinidade pode ter sofrido uma diminuição por conta de menores picos de flutuações em cerca de 10Å. Desta forma, o resultado não significativo no docking e muito semelhante ao nitazoxanida refletiu diretamente em flutuações pouco expressivas nesta medicação. Por sua vez, o medicamento captopril seria recomendado menores picos de flutuações pois possui apenas 3 ligações rotacionáveis, mas a mobilidade foi relativamente alta com picos RMSF próximos de 12Å diminuindo, portanto, a afinidade com o receptor. Embora tenha apresentado um dos resultados menos promissores no docking, quando analisado as flutuações médias a diferença não foi tão expressiva comparada a outras medicações. Consequentemente a explicação é a não conformidade entre o baixo número de ligações rotacionáveis enquanto houveram flutuações relativamente altas na proteína Spike. A mesma observação refere-se ao tenofovir com picos de flutuações em cerca de 10Å. A maior estabilidade média RMSD e RMSF dentre todos é um indício de razoável interação com a proteína Spike em consequência da flexibilidade mediana do ligante, onde se espera

maior instabilidade no receptor. De qualquer modo a afinidade estimada pelo docking expressou uma média inferior a diversas medicações, e cuja dinâmica molecular refletiu parcialmente este resultado provavelmente pela consideração implícita das moléculas de água. O medicamento darunavir por sua vez, por ser altamente flexível apresentou um pico de flutuação próximo de 14Å, o que é um resultado promissor pelo alto grau de liberdade rotacional. Contudo, o valor médio RMSF esteve entre os menores encontrados, sendo um indício de que apenas regiões muito específicas da proteína Spike sofreram expressivas alterações conformacionais.

No âmbito das ligações de Hidrogênio não houveram diferenças estatisticamente significativas dentre as medicações analisadas. Apesar de tudo é importate notar que a desconsideração das moléculas de água pode ter contribuído para que as ligações de Hidrogênio formadas entre as medicações não apresentassem diferenças notáveis entre si.

Medicamento	RMSD médio	RMSF médio	Ligações de Hidrogênio	Ligações rotacionáveis
Nitazoxanida	(3,532 ± 0,407) Å	(2,112 ± 1,244) Å	206 ± 11	4
Telaprevir	(3,829 ± 0,430) Å	(2,314 ± 1,923) Å	207 ± 12	14
Dihidroergotamina	(4,667 ± 1,331) Å	(2,631 ± 1,780) Å	205 ± 12	4
Atorvastatina	(3,211 ± 0,523) Å	(1,804 ± 1,226) Å	210 ± 12	12
Captopril	(3,480 ± 0,595) Å	(1,767 ± 1,408) Å	209 ± 12	3
Tenofovir	(3,120 ± 0,412) Å	(1,726 ± 1,298) Å	205 ± 12	5
Darunavir	(3,141 ± 0,536) Å	(1,725 ± 1,391) Å	213 ± 12	13
Ritonavir	(5,770 ± 1,095) Å	(2,045 ± 1,998) Å	204 ± 12	18

Tabela 5: Valores médios das flutuações RMSD e RMSF do complexo entre as medicações simuladas e a proteína Spike na conformação fechada (PDB ID: 6VXX) em relação ao Cα.

Por fim, devemos notar que os resultados de qualquer simulação computacional devem ser sempre vistos com a perspectiva de que a melhoria dos campos de força e algoritmos é contínua e, portanto, esses resultados são provisórios até que haja corroboração por estudos teóricos mais aprofundados ou mediante técnicas experimentais.

4 I CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que em termos de energia livre média os medicamentos ledipasvir, simeprevir e paritaprevir estiveram entre as principais moléculas de reposicionamento. Embora a estrutura da ivermectina tenha apresentado resultados promissores, sua probabilidade de inespecificidade foi praticamente total levando a respostas inconclusivas sobre a ação farmacológica. O fármaco nitazoxanida pela baixa liberdade rotacional induziu flutuações médias RMSD e RMSF na proteína Spike acima do esperado, o que, portanto, corrobora os resultados pouco promissores obtidos no docking molecular.

Apesar da citocina pró-inflamatória sIL-6R ter um papel muito consolidado na progressão da COVID-19, assim como os receptores no sistema neurológico Sigma-1R e NRP-1, os estudos computacionais ainda são escassos. Desta forma, percebemos que a maioria das estruturas com notável interação com os receptores virais também formaram interação significativa com receptores do sistema neuroinflamatório. Por fim, devemos destacar que a forma mais segura de erradicar surtos de coronavírus é com a administração de vacinas criadas especificamente para este fim. No entanto, os resultados desta pesquisa constituem acréscimos que podem vir a ser importantes no contexto de uma próxima pandemia de coronavírus, que porventura venha a surgir.

AGRADECIMENTOS

Expressamos nossa gratidão a todos os pesquisadores e pessoas que se uniram para ajudar uns aos outros na luta contra o vírus SARS-CoV-2. Gostaríamos de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa 136222/2020-0.

REFERÊNCIAS

APPLETON, B. A. *et al*. **Structural studies of neuropilin/antibody complexes provide insights into semaphorin and VEGF binding.** *The EMBO Journal*, v. 26, n. 23, p. 4902–4912, 28 nov. 2007.

BERMAN, H. M. *et al.* **The Protein Data Bank**. Nucleic Acids Research, v. 28, n. 1, p. 235–242, 1 jan. 2000.

BURSULAYA, B. D. *et al.* **Comparative study of several algorithms for flexible ligand docking**. Journal of Computer-Aided Molecular Design. [s.l: s.n.].

BUTOWT, R.; BILINSKA, K. **SARS-CoV-2: Olfaction, Brain Infection, and the Urgent Need for Clinical Samples Allowing Earlier Virus Detection**. ACS Chemical Neuroscience, 2020.

CANTUTI-CASTELVETRI, L. *et al*. **Neuropilin-1 facilitates SARS-CoV-2 cell entry and infectivity.** Science, v. 370, n. 6518, p. 856, 13 nov. 2020.

CHEN, N. *et al.* **Epidemiological and clinical characteristics of 99 cases of 2019 novel coronavirus pneumonia in Wuhan, China: a descriptive study**. The Lancet, v. 395, n. 10223, p. 507–513, 15 fev. 2020.

D. E. SHAW RESEARCH. **Molecular Dynamics Simulations Related to SARS-CoV-2**. Disponível em: https://www.deshawresearch.com/downloads/download_trajectory_sarscov2.cgi

DAINA, A.; MICHIELIN, O.; ZOETE, V. **SwissADME: A free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules**. Scientific Reports, v. 7, 3 mar. 2017.

ELLUL, M. A. *et al.* **Neurological associations of COVID-19The Lancet Neurology.** Lancet Publishing Group, , 1 set. 2020.

FORLI, S. *et al.* **Computational protein-ligand docking and virtual drug screening with the AutoDock suite**. Nature Protocols, v. 11, n. 5, p. 905–919, 1 maio 2016.

FORREY, C.; DOUGLAS, J. F.; GILSON, M. K. **The fundamental role of flexibility on the strength of molecular binding**. Soft Matter, v. 8, n. 23, p. 6385–6392, 2012.

GUILLOUX, V. LE; SCHMIDTKE, P.; TUFFERY, P. **Fpocket: An open source platform for ligand pocket detection**. BMC Bioinformatics, v. 10, n. 1, p. 168, 2009.

HACKOS, D. H. *et al.* **Positive Allosteric Modulators of GluN2A-Containing NMDARs with Distinct Modes of Action and Impacts on Circuit Function**. Neuron, v. 89, n. 5, p. 983–999, 2 mar. 2016.

HEIDARY, F.; GHAREBAGHI, R. **Ivermectin: a systematic review from antiviral effects to COVID-19 complementary regimen.** The Journal of Antibiotics, v. 73, n. 9, p. 593–602, 2020.

HOFFMANN, M. *et al*. **Nafamostat Mesylate Blocks Activation of SARS-CoV-2: New Treatment Option for COVID-19.** Antimicrobial Agents and Chemotherapy, v. 64, n. 6, p. e00754-20, 21 maio 2020.

HU, J. *et al.* **LS-align: an atom-level, flexible ligand structural alignment algorithm for high-throughput virtual screening**. Bioinformatics, v. 34, n. 13, p. 2209–2218, 1 jul. 2018.

JIN, Z. *et al.* **Structure of Mpro from SARS-CoV-2 and discovery of its inhibitors**. Nature, v. 582, n. 7811, p. 289–293, 2020.

JUBB, H. C. *et al.* **Arpeggio: A Web Server for Calculating and Visualising Interatomic Interactions in Protein Structures**. Journal of Molecular Biology, v. 429, n. 3, p. 365–371, 2017.

KIM, S. *et al.* **PubChem 2019 update: improved access to chemical data**. Nucleic Acids Research, v. 47, n. D1, p. D1102–D1109, 8 jan. 2019.

KIRCHDOERFER, R. N.; WARD, A. B. **Structure of the SARS-CoV nsp12 polymerase bound to nsp7 and nsp8 co-factors**. Nature Communications, v. 10, n. 1, p. 2342, 2019.

LAN, J. *et al.* **Structure of the SARS-CoV-2 spike receptor-binding domain bound to the ACE2 receptor.** Nature, v. 581, n. 7807, p. 215–220, 2020.

LEACH, A. R. **Molecular modelling principles and applications**. In: 2. ed. [s.l.] Pearson Education Limited, 2001. p. 353.

LI, Q. *et al.* **Early transmission dynamics in Wuhan, China, of novel coronavirus-infected pneumonia.** New England Journal of Medicine Massachussetts Medical Society, , 2020.

LOVELL, S. C. *et al*. **Structure validation by Cα geometry: ϕ,ψ and Cβ deviation**. Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics, v. 50, n. 3, p. 437–450, 15 fev. 2003.

MAO, L. *et al.* **Neurologic Manifestations of Hospitalized Patients with Coronavirus Disease 2019 in Wuhan, China**. JAMA Neurology, v. 77, n. 6, p. 683–690, 1 jun. 2020.

MCCAMMON, J. A.; GELIN, B. R.; KARPLUS, M. **Dynamics of folded proteins**. Nature, v. 267, n. 5612, p. 585–590, 1977.

MICHAUD-AGRAWAL, N. *et al.* **MDAnalysis: A toolkit for the analysis of molecular dynamics simulations**. Journal of Computational Chemistry, v. 32, n. 10, p. 2319–2327, 30 jul. 2011.

MILLER, S. E. *et al.* **The Molecular Basis for the Endocytosis of Small R-SNAREs by the Clathrin Adaptor CALM**. Cell, v. 147, n. 5, p. 1118–1131, 2011.

OSIPIUK, J. *et al*. **The crystal structure of papain-like protease of SARS CoV-2.** Protein Data Bank, 2020.

PAGADALA, N. S.; SYED, K.; TUSZYNSKI, J. **Software for molecular docking: a review**. Biophysical Reviews, Springer Verlag,1 abr. 2017.

PATRICK, G. L. **An Introduction to Medicinal Chemistry**. In: 5. ed. [s.l.] Oxford University Press, 2013. p. 215–247.

PEROLA, E.; WALTERS, W. P.; CHARIFSON, P. S. **A detailed comparison of current docking and scoring methods on systems of pharmaceutical relevance**. Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics, v. 56, n. 2, p. 235–249, 1 ago. 2004.

SANNER, M. F. **Python: a programming language for software integration and development**. Journal of molecular graphics & modelling, v. 17, n. 1, p. 57–61, 1999.

SCHMIDT, H. R. *et al.* **Structural basis for σ1 receptor ligand recognition**. Nature Structural & Molecular Biology, v. 25, n. 10, p. 981–987, 2018.

SCHMITH, V. D.; ZHOU, J. (JESSIE); LOHMER, L. R. L. **The Approved Dose of Ivermectin Alone is not the Ideal Dose for the Treatment of COVID-19**. Clinical Pharmacology & Therapeutics, v. 108, n. 4, p. 762–765, 1 out. 2020.

SERDYUK, I. N.; ZACCAI, N. R.; ZACCAI, J. **Methods in Molecular Biophysics: Structure, Dynamics, Function**. *In*: [s.l.] Cambridge University Press, 2007. p. 931–939.

SONG, Y. *et al.* **High-Resolution Comparative Modeling with RosettaCM**. Structure, v. 21, n. 10, p. 1735–1742, 8 out. 2013.

STIERAND, K.; MAASS, P. C.; RAREY, M. **Molecular complexes at a glance: automated generation of two-dimensional complex diagrams**. Bioinformatics, v. 22, n. 14, p. 1710–1716, 15 jul. 2006.

STORK, C. *et al*. **Hit Dexter 2.0: Machine-Learning Models for the Prediction of Frequent Hitters.** Journal of Chemical Information and Modeling, v. 59, n. 3, p. 1030–1043, 25 mar. 2019.

TROTT, O.; OLSON, A. **J. AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading**. Journal of Computational Chemistry, v. 31, n. 2, p. 455–461, 2009.

VARGHESE, J. N. *et al.* **Structure of the extracellular domains of the human interleukin-6 receptor α-chain.** Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 99, n. 25, p. 15959, 10 dez. 2002.

WANG, C. *et al.* **Structural Basis for Molecular Recognition at Serotonin Receptors**. Science, v. 340, n. 6132, p. 610, 3 maio 2013.

WANG, W. *et al.* **Role of ACE2 in diastolic and systolic heart failure**. Heart Failure Reviews, v. 17, n. 4, p. 683–691, 2012.

XIA, S. *et al.* **Inhibition of SARS-CoV-2 (previously 2019-nCoV) infection by a highly potent pan-coronavirus fusion inhibitor targeting its spike protein that harbors a high capacity to mediate membrane fusion**. Cell Research, v. 30, n. 4, p. 343–355, 2020.

XU, X. *et al.* **Effective treatment of severe COVID-19 patients with tocilizumab**. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 117, n. 20, p. 10970, 19 maio 2020.

YANG, H. *et al*. **The crystal structures of severe acute respiratory syndrome virus main protease and its complex with an inhibitor.** Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 100, n. 23, p. 13190–13195, 2003.

ZHOU, P. *et al.* **A pneumonia outbreak associated with a new coronavirus of probable bat origin**. Nature, v. 579, n. 7798, p. 270–273, 2020.

ZHU, N. *et al.* **A novel coronavirus from patients with pneumonia in China, 2019**. New England Journal of Medicine, v. 382, n. 8, p. 727–733, 2020.

ZUBAIR, A. S. *et al.* **Neuropathogenesis and Neurologic Manifestations of the Coronaviruses in the Age of Coronavirus Disease 2019: A Review**. JAMA Neurology American Medical Association, 2020.

CAPÍTULO 26

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE PALÁDIO(II) COM LIGANTE FOSFÍNICO

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 08/03/2021

Thais Castro Silva
Universidade Federal da Grande Dourados
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia
Dourados - MS
http://lattes.cnpq.br/9243687592026050

Alessandra Stevanato
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina Departamento Acadêmico de Química
Londrina - PR
http://lattes.cnpq.br/9881117368267928

Adriana Pereira Duarte
Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Campo Grande - MS
http://lattes.cnpq.br/1602556930305658

Cláudio Rodrigo Nogueira
Universidade Federal da Grande Dourados
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia
Dourados - MS
http://lattes.cnpq.br/1917715172933893

Janksyn Bertozzi
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina Departamento Acadêmico de Química
Londrina - PR
http://lattes.cnpq.br/8529424268926357

Valéria da Silva Cavania
Universidade Federal da Grande Dourados
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia
Dourados - MS
http://lattes.cnpq.br/9054579829483270

Cristiana da Silva
Universidade Federal da Grande Dourados
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia
Dourados - MS
http://lattes.cnpq.br/2680068218560864

Resumo: Este trabalho contempla a síntese e caracterização espectroscópica de dois complexos de paládio(II) com ligantes fosfínicos do tipo [$PdCl_2$(isc)(L_P)] {isc= isonicotinamida; L_P = difenil(*p*-toluil)fosfina (**1**) e a tri(*p*-toluil)fosfina (**2**)}. Os dados provenientes da espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{1}H, análise térmica e condutividade molar foram conclusivos quanto a proposição da geometria quadrado-planar do átomo de paládio(II), como a natureza de complexos mononucleares neutros. Estes dados esclareceram o modo de coordenação do ligante nitrogenado e dos ligantes fosfínicos com Pd(II).
PALAVRAS - CHAVE: Isonicotinamida. Difenil(*p*-toluil)fosfina. Tri(*p*-toluil)fosfina.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PALLADIUM(II) COMPLEXES WITH PHOSPHINE LIGAND

ABSTRACT: This work contemplates the synthesis and spectroscopic characterization of two complexes of palladium(II) with phosphine ligands of the type [$PdCl_2$(isc)(L_P)] {isc = isonicotinamide; L_P = diphenyl(p-toluyl)phosphine (**1**) and tri(p-toluyl)phosphine (**2**)}. The data

from infrared spectroscopy, 1H nuclear magnetic resonance, thermal analysis and molar conductivity were conclusive regarding the proposition of the square planar geometry of the palladium(II) atom, as the nature of neutral mononuclear complexes. These data clarified the method of coordination of the nitrogenous ligand and phosphine ligands with Pd(II).

KEYWORDS: Isonicotinamide. Diphenyl(*p*-toluyl)phosphine. Tri(*p*-toluyl) phosphine.

1 I INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, um número cada vez maior de compostos metálicos têm mostrado propriedades biológicas e biomédicas muito interessantes e promissoras. Em relação aos complexos de paládio (Pd), estes têm sido investigados devido ao seu potencial biotecnológico, principalmente como novos agentes antibacterianos e antitumorais (GUERRA, *et al*., 2010).

Dentre os íons metálicos mais promissores na síntese de novos compostos de coordenação com atividade antitumoral, o paládio se destaca, pois faz parte do grupo da platina e a sua química de coordenação é muito similar à platina (Pt) (RAU, *et al.,* 1996). O estado de oxidação mais importante para este grupo é sem dúvida o 2+. Geralmente, os complexos de Pd(II) são quadráticos planos e diamagnéticos. Por causa do baixo número de oxidação, o mecanismo de substituição de ligantes nestes complexos quadrado-planares ocorre pelo mecanismo associativo (HUHEEY, *et al.,* 1993) (Figura 1).

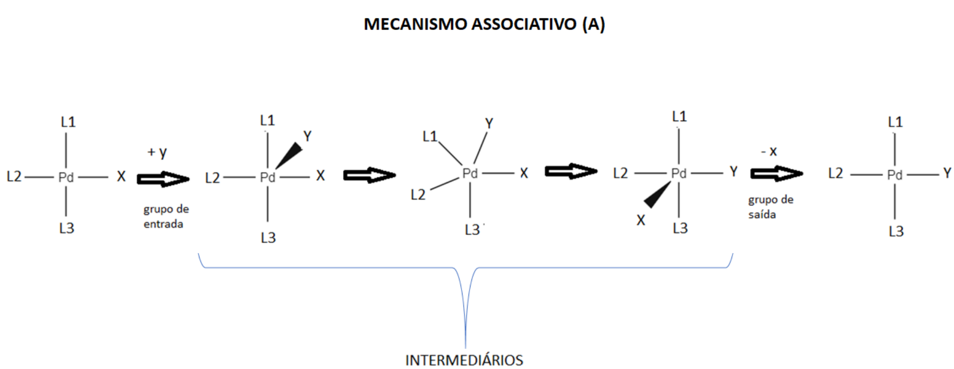


Figura 1 - Mecanismo associativo de substituição de ligantes em complexos d[8].

Fonte: Adaptado (HOUSECROFT, 2013).

Nesse mecanismo há a formação de um complexo intermediário com número de coordenação elevado, acomodando 5 ligantes. Após a formação da ligação com o novo ligante ocorre a liberação do grupo de saída. Ao compararmos elementos químicos da mesma família (ou grupo) como é o caso da família 10, a oxidação de M(II) a M(IV) é geralmente mais difícil para o paládio do que para platina, mas a oxidação de Ni(II) a (IV) é ainda muito

mais difícil, devido à maior eletronegatividade do níquel (1,75) em comparação ao paládio (1,35) e a platina (1,44). Estudos comparativos sobre as velocidades de substituição de ligantes em complexos idênticos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) mostraram que as velocidades são $5x10^6$ (Ni), $1x10^5$ (Pd) e 1 (Pt) (HUHEEY, *et al*., 1993; ROCHA, 2013). Assim, é interessante a estratégia de incorporação de ligantes menos lábeis e volumosos, como por exemplo, fosfinas no arcabouço molecular de complexos de Pd(II), pois dificultam a formação de intermediário pentacoordenado, diminuindo dessa forma, a cinética de substituição pelo mecanismo associativo, possibilitando que estes complexos tenham maiores chances de atingirem seus alvos farmacológicos (FERREIRA, *et al.,* 2012).

A utilização de ligantes fosfínicos terciários é bastante promissora, uma vez que estas moléculas apresentam caráter p-aceitador e σ-doador, o que os tornam bons ligantes espectadores, já que a ligação metal-fósforo é fortalecida pela retrodoação ou retroligação de densidade eletrônica dos orbitais d, preenchidos do metal, para os orbitais d vazios do átomo de fósforo (GODOY NETTO, 1999; ROCHA, 2013; SHRIVER, 2008; SILVA, 2010), como ilustrado na Figura 2.

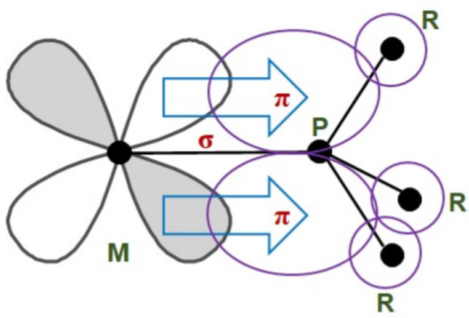


Figura 2 - Esquema representativo da ligação entre metais e ligantes fosfínicos terciários

Fonte: Adaptado **(**SHRIVER, *et al.,* 2008).

Cabe ressaltar que a natureza dos ligantes tem efeito considerável na reatividade dos complexos (AZIZ, *et al*., 2018). Ligantes nitrogenados como isonicotinamida e fosfínicos são extremamente pesquisados. Os ligantes fosfínicos empregados nesse trabalho foram a difenil(*p*-toluil)fosfina ($DPPh_3$) e a tri(*p*-toluil)fosfina (Pt_3), e o ligante nitrogenado usado foi a isonicotinamida (isc).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi a síntese e a caracterização dos complexos mononucleares de paládio(II) do tipo $[PdCl_2(isc)(L_P)]$ {isc= isonicotinamida; L_P = difenil(*p*-toluil)fosfina (**1**) e a tri(*p*-toluil)fosfina (**2**)}.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Comentários gerais

As sínteses foram realizadas à temperatura ambiente. O complexo precursor $[PdCl_2(MeCN)_2]$ foi preparado conforme descrito em BEGO, *et al.,* 2009. O ligante nitrogenado isonicotinamida e as fosfinas difenil(p-toluil)fosfina e tri(p-toluil)fosfina foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os solventes acetonitrila, metanol e pentano, de pureza analítica, foram adquiridos da marca Synth. O solvente deuterado usado foi DMSO-d_6 da marca Sigma-Aldrich. Os solventes e reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

2.2 Sínteses

Sínteses dos complexos de paládio(II) do tipo $[PdCl_2(L_N)(L_p)]$ onde L_N= isonicotinamida (isc) e L_p= difenil(*p*-toluil)fosfina ($DPPh_3$)(1) e tri(*p*-toluil) fosfina (Pt_3)(2).

Inicialmente, foram adicionadas 0,0500 g (0,19 mmols) de $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ dissolvidos em 15 mL de CH_3OH, levando a formação de uma solução de coloração marrom alaranjado. Em seguida foi adicionada lentamente uma solução contendo 0,0246 g (0,20 mmols) do ligante nitrogenado isonicotinamida e ligante fosfínico apropriado (0,0552 g (0,19 mmols) difenil(*p*-toluil)fosfina(**1**) ou 0,0660 g (0,21 mmols) tri(*p*-toluil)fosfina (**2**)) dissolvidos em 3 mL de CH_3OH/CH_2Cl_2 na razão molar de 1:1, conduzindo a formação de uma suspensão amarelo. A suspensão foi mantida por agitação magnética durante 2 h, havendo a formação de um sólido amarelo, o qual foi isolado a partir de uma filtração simples e lavado com pentano e seco sob vácuo. Os rendimentos dos complexos: (**1**) 57% e (**2**) 60%. A temperatura de decomposição dos complexos: (**1**) 230 ºC e (**2**) 253 ºC.

2.3 Caracterização dos complexos

Medidas de temperatura de fusão ou decomposição

As temperaturas de decomposição foram medidas em um aparelho digital da marca Alpha Life Science.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do IV foram obtidos no espectrofotômetro JASCO FT/IR 4100 na região de 4000 - 400 cm^{-1}, resolução de 4 cm^{-1} empregando-se a técnica de pastilha em KBr.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos no espectrômetro da Bruker Avance Neo-500 MHz, utilizando-se DMSO-d_6 para solubilizar as amostras e como padrão interno para os experimentos de ^1H.

Análise térmica (TGA-DSC)

As curvas termogravimétricas TGA-DSC foram obtidas empregando-se o equipamento STA 449 F3 Jupiter, em cadinhos de α-alumina para amostra e referência, que serão aquecidos desde a temperatura ambiente até 1200 °C, obedecendo a uma razão de aquecimento de 20 °C.min^{-1}. O ar sintético foi utilizado como atmosfera do forno, com vazão média de 150 mL.min^{-1}.

Condutividade (CM)

As condutividades foram medidas com um condutivímetro MS Tecnopon usando soluções de 1,0 x10^{-3} mol. L^{-1} em DMSO.

3 I RESULTADOS

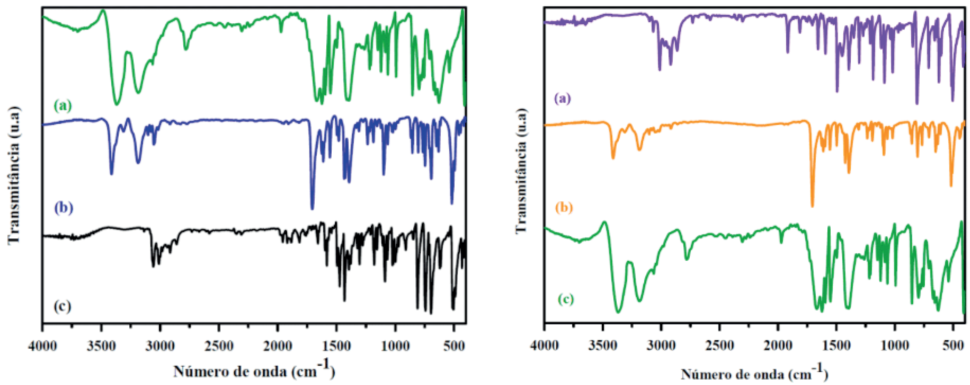
A obtenção dos complexos

A estratégia para obtenção dos complexos mononucleares de fórmula geral [$PdCl_2(L_N)(L_P)$], onde L_N= isonicotinamida (isc) e as fosfinas L_P= difenil(*p*-toluil)fosfina ($DPPh_3$) e L= tri(*p*-toluil)fosfina (Pt_3), envolveu inicialmente a reação entre o precursor [$PdCl_2(CH_3CN)_2$] com os ligantes adicionados ao mesmo tempo, na razão de 1:1:1, em metanol/diclorometano, conforme o esquema das sínteses.

$$\mathbf{1\ [PdCl_2(CH_3CN)_2] + 1\ isc + 1L_P \longrightarrow 1\ [PdCl_2(isc)(\ L_P)] + 2\ CH_3CN}$$

Espectroscopia vibracional no infravermelho

Os espectros dos complexos **1 e 2** estão apresentados na Figura 3 e contemplam os espectros com os seus respectivos ligantes das sínteses.



Espectros A **Espectros B**

Figura 3 - Espectros **A**: (a) isonicotinamida (b) complexo **1** e (c) difenil(*p*-toluil)fosfina em pastilha de KBr. Espectros **B**: (a) tri(*p*-toluil)fosfina, (b) complexo **2** e (c) isonicotinamida, em pastilha de KBr.

Fonte: Autores.

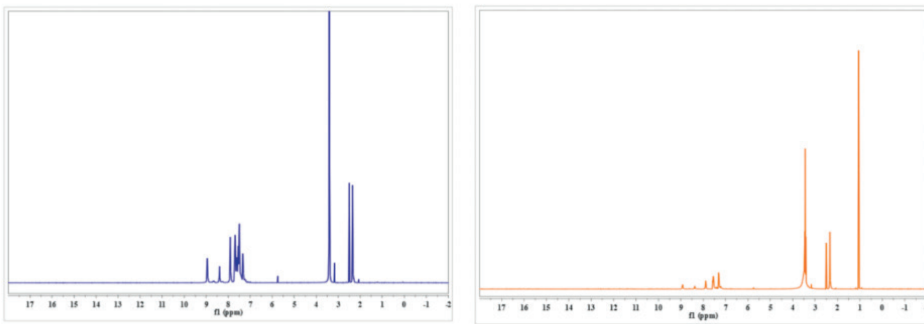
A coordenação do ligante isonicotinamida ficou evidenciada pelas presenças de bandas atribuídas às frequências vibracionais para complexo **1**: 3406 F v(N-H), 3169 F v(N-H),1707 F v (C=O) + v_{as} (N-H_2) e 992 f ϕ ($_{respiração\ do\ anel}$), para complexo **2**; 3416 F v(N-H), 3178 F v(N-H), 1898 F v (C=O) + v_{as} (N-H_2) e e 1045 f ϕ ($_{respiração\ do\ anel}$). A coordenação do ligante isonicotinamida com o Pd(II), através do nitrogênio do anel piridínico, ocorreu devido ao deslocamento da respiração do anel (ϕ) para complexo **1** (1064 f) para complexo **2** (1045 f), quando comparado com a respiração do anel do ligante livre de 992 f. Outro fator importante, que existe na literatura que complexos de Pd(II) coordenados com Isonicotinamida, coordenam-se pelo anel piridínico (STEVANATO, 2009; DE SOUZA, *et al*., 2010).

A coordenação dos ligantes fosfínicos foram verificadas no complexo **1** pelas bandas 748 F (γCH), 690 F (γ_{anel}) e 510 F (y) e para o complexo **2** as bandas 707 F (γ CH), 650 F (γ_{anel}) e 518 F (γ). Já a coordenação do átomo de paládio com o cloro, ocorre entre 298 cm^{-1}, (NAKAMOTO, 1986) e não foi possível obter abaixo dessa frequência pelo equipamento utilizado.

Diante das bandas supracitadas foi possível observar a presença dos ligantes na estrutura dos complexos. Para consolidar as evidências da coordenação dos ligantes, será abordada a ressonância magnética nuclear dos mesmos.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H dos complexos **1-2** estão representados na Figura 4. Os valores de deslocamentos químicos de RMN de ^1H estão contidos na Tabela 1 e atribuídos segundo o esquema de numeração indicado.

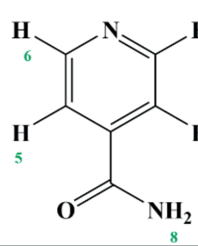


Complexo 1 **Complexo 2**

Figura 4 - Espectros de RMN-^1H dos complexos **1 e 2** em DMSO-d_6.

Fonte: Autores.

Observando os espectros de RMN-^1H dos complexos **1** e **2** (Figura 4) notou-se a presença de três conjuntos de sinais do ligante isonicotinamida, um simpleto entre 8,37-8,39 ppm, e dois sinais alargados entre 8,92-8,95 e 7,89-7,90 ppm referentes aos hidrogênios do ligante nitrogenado.

	Complexo 1	**Complexo 2**	**Esquema de Numeração adotado**
Núcleo de ^1H	**RMN-^1H (ppm)**		
	isc	**isc**	
H_8	8,39 *s*; [2H],	8,37 *s*; [2H],	
H_3, $H_{5'}$	7,90 *sl*; [2H],	7,89 *sl*; [2H],	
H_2, H_6	8,95 *sl*; [2H],	8,92 *sl*; [2H],	
´	**$DPPh_3$**	**Pt_3**	
H (CH_3)	2,35 *sl*; [3H],	2,35 *sl*; [9H],	
H_{fenil}´	7,70 - 7,32 *m* [14H]	7,57 - 7,19 *m* [12H]	

multiplicidade: s=simpleto, m=multipleto, sl= sinal alargado

Tabela 1 -Dados de RMNde 1H (ppm) dos complexos 1 e2

Fonte: Autores

Outro dois sinais alargados estão associados ao anel piridina, em um sistema AA´XX, em que os sinais de H_2 e H_6 são menos blindados que H_3 e H_5, pela proximidade do átomo de nitrogênio.

A presença dos ligantes fosfínicos é evidenciada pelo complexo **1** em 7,70-7,32 *m,* atribuído pela integração dos seus quatorze hidrogênios, enquanto o complexo **2** em 7,57- 7,19 *m,* atribuído pela integração dos seus doze hidrogênios. As metilas das fosfinas estão atribuídas ao sinal alargado de 2,53 ppm, com integração para o complexo **1** de três hidrogênios e para complexo **2** de nove hidrogênios.

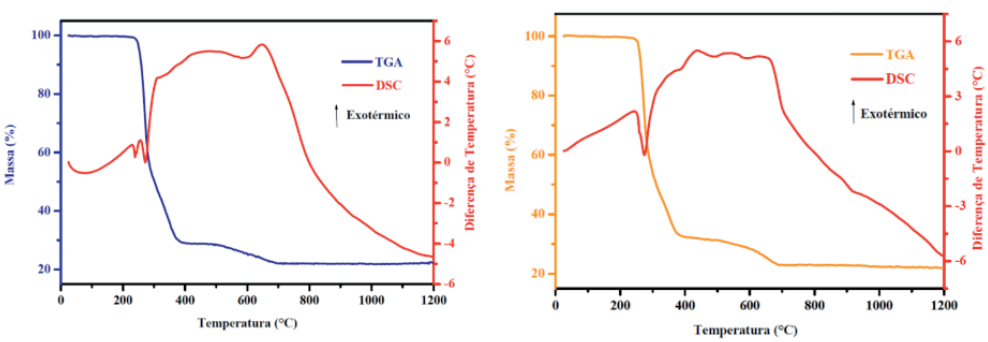
Assim confirmando as estruturas de complexos mononucleares de paládio(II) ligado ao ligante nitrogenado *trans* a sua fosfina apropriada, e o paládio ligado a dois ligantes cloridos *trans*.

Análise Térmica

A termogravimetria (TGA) constitui uma técnica complementar no estudo de complexos, pois a mesma confirma a estequiometria entre o metal e os ligantes e também proporcionando dados referentes ao comportamento térmico. A análise térmica diferencial (DSC) fornece informações sobre a variação de entalpia durante um processo físico ou químico enquanto a amostra é aquecida ou resfriada. Esses processos são detectados como picos endotérmicos ou exotérmicos na curva DSC (IONASHIRO, *et al.*, 2014).

Foram obtidas as curvas termogravimétricas (TGA) e de análise térmica diferencial (DSC) para os complexos $[PdCl_2(isc)(DPPh_3)]$ (**1**) e $[PdCl_2(isc)(Pt_3)]$ (**2**), conforme a Figura 5.

Nas curvas termogravimétricas, foram enfatizadas decomposições consecutivas em duas etapas, como apresentado na Tabela 2, levando à formação de óxido de paládio.



(a) Complexo **1** (mi= 4,7065 mg)   (b) Complexo **2** (mi = 3,3963 mg)

Figura 5 - As curvas TGA e DSC dos complexos **1** e **2**.

Fonte: Autores.

Complexos	Etapa	ΔT(°C)	Atribuição	Obtido Δm(%)	Calculado Δm(%)	endo(°C)	exo(°C)
1	1	104-373	-isc	69,79	69,21	241	
			-$DPPh_3$			272	311
	2	373-940	-2 Cl	8,51	9,54		652
			+ 0.5 O_2				
Resíduo			PdO	21,70	21,26		
2	1	106-418	-isc	68,74	70,63		
			-Pt_3			277	
	2	418-991	-2Cl	9,54	9,09		662
			+ 0.5 O_2				
Resíduo			PdO	21,74	20,27		

Tabela 2 - Perdas de massa e intervalos de temperatura de decomposição observadas nas curvas TGA/DSC dos complexos **1** e **2**.

Fonte: Autores.

A estabilidade térmica é proposta de acordo com o início de cada termodecomposição. Pela curva TGA, o complexo [$PdCl_2$(isc)(Pt_3)] (**2**) (106 °C) sofre decomposição em temperatura próxima ao complexo [$PdCl_2$(isc)($DPPh_3$)] (**1**) (104 °C), sendo então o mais estável.

[$PdCl_2$(isc)(Pt_3)] **(2)** ≥ [$PdCl_2$(isc)($DPPh_3$)] **(1)**

A partir dos dados das curvas TGA-DSC, algumas tendências interessantes puderam ser observadas. As curvas TGA-DSC mostraram que ocorre a primeira perda do ligante nitrogenado e fosfínico entre as temperaturas de 104-428 °C e na segunda etapa a perda de duas moléculas de cloro e a incorporação de O_2 no intervalo de temperatura de 373-991°C, obtendo como resíduo final óxido de paládio(II) (PdO).

4 I CONDUTIVIDADE MOLAR

A condutividade molar tem como característica determinar o número de cargas que existem em um complexo e comparar os dados obtidos experimentalmente com os existentes na literatura (GEAR, 1971). As condutividades molares dos complexos **1** e **2** em DMSO foram 1,567 Ω $cm^2.moL^{-1}$ e 1,607 Ω $cm^2.moL^{-1}$, estão de acordo com a natureza não eletrolítica (GEAR, 1971), conforme a Tabela 3.

Complexos	Condutividade Ω cm²$.mo$L^{-1} (0 horas)	Condutividade Ω cm²$.mo$L^{-1} (72 horas)	Condutividade Ω cm²$.mo$L^{-1} (120 horas)	Condutividade Ω cm²$.mo$L^{-1} (168 horas)
1	1,567	2,220	2,693	2,194
2	1,607	2,160	2,403	2,160

Tabela 3 - Resultados das análises de condutividades dos complexos **1** e **2**.

Fonte: Autores.

Os valores obtidos foram significativamente parecidos aos observados dos complexos de Pd(II) não eletrólito (apresentando valores de 2-24 Ω cm^{2}.moL^{-1}) (SILVA, *et al*. 2015; MOURA, *et al*. 2015; COUTO ALMEIDA, *et al*., 2014; MOURA, *et al*. 2020), já os complexos de caráter eletrólito apresentaram valores altos para condutividade molar. Para verificar a estabilidade dos complexos foi realizado um estudo através das medidas de condutividade molar com o tempo (as soluções foram protegidas da luz) (Figura 6).

A Figura 6 mostra o estudo da condutividade molar dos complexos no intervalo de tempo, em dias. Nota-se que mesmo com o passar do tempo a condutividade molar não mudou para complexos não eletrólitos, comportando entre a faixa de 2-24 Ω cm^{2}.moL^{-1}, assim evidenciou que as estruturas se mantiveram intactas e estáveis.

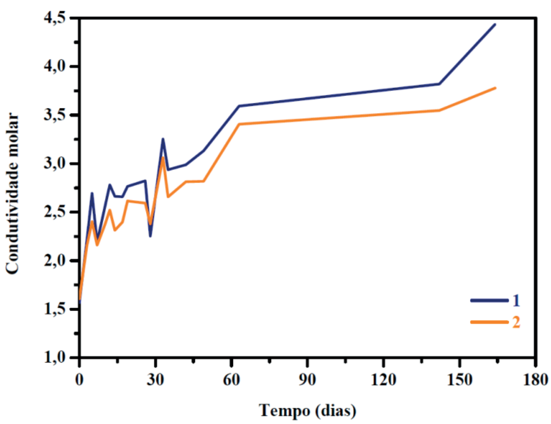


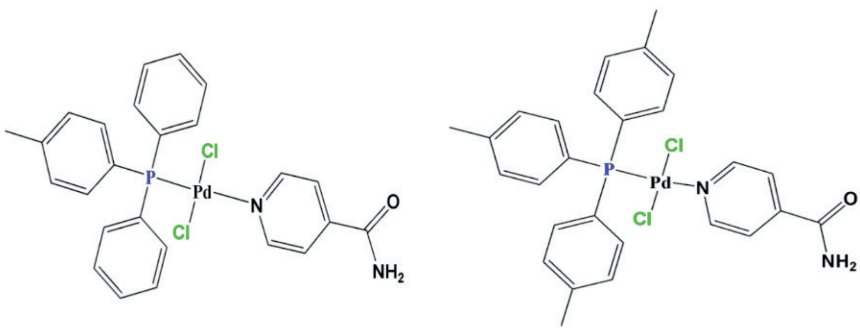
Figura 6 - Estudo de estabilidade da condutividade molar versus tempo em dias dos complexos **1** e **2**.

Fonte: Autores.

Proposta Estrutural

Com os dados apresentados neste trabalho, foi possível propor que os complexos $[PdCl_2(isc)(DPPh_3)]$ (**1**) e $[PdCl_2(isc)(Pt_3)]$ (**2**) apresentaram as seguintes estruturas no estado sólido, conforme a Figura 7.

É esperado para os complexos mononucleares, com um ambiente quadrado planar ao redor do átomo de paládio, com seus sítios de coordenação ocupados por dois ligantes cloridos, uma molécula de fosfina (difenil(*p*-toluil)fosfina ou tri(*p*-toluil)fosfina) e o ligante nitrogenado isonicotinamida, provavelmente arranjados em uma configuração *trans* para minimizar as repulsões.



(a) Complexo **1** (b) Complexo **2**

Figura 7 - Estrutura proposta para os complexos $[PdCl_2(isc)(DPPh_3)]$ (**1**) e $[PdCl_2(isc)(Pt_3)]$ (**2**) no estado sólido

Fonte: Autores

5 | CONCLUSÃO

De acordo com os dados obtidos e analisados utilizando as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de ^{1}H), análise térmica (TGA/DSC) e condutividade, foi possível propor as estruturas dos complexos mononucleares de paládio(II) como: $[PdCl_2(isc)(DPPh_3)]$ (**1)** e $[PdCl_2(isc)(Pt_3)]$ (**2)**.

A espectroscopia na região do infravermelho foi de grande importância pois através desta ferramenta foi possível identificar os grupos funcionais e os modos de coordenação dos ligantes. Para os complexos **1** e **2,** o deslocamento no anel piridínico indicou a coordenação de ligantes nitrogenados através do anel.

Com a espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi possível destacar que os ligantes que se coordenaram ao paládio(II). Evidenciando que os dois complexos possuem estruturas semelhantes, diferindo apenas os seus ligantes fosfínicos.

Por meio da análise das curvas de TGA/DSC foi possível demonstrar a estabilidade térmica e estequiometria dos compostos. De acordo com o início de cada termodecomposição

dos compostos **1** e **2**, propõe-se a seguinte estabilidade:

$[PdCl_2(isc)(Pt_3)]$ (2) ≥ $[PdCl_2(isc)(DPPh_3)]$ (1)

A análise térmica indicou a decomposição dos compostos **1** e **2** em duas etapas levando a formação de óxido de paládio (PdO).

A condutividade molar, evidenciou a estabilidade e a formação de complexos neutros mononucleares, de acordo com os valores de condutividade molar de **1** (1,567 Ω $cm^2.moL^1$) e **2** (1,607 Ω $cm^2.moL^{-1}$).

AGRADECIMENTOS

Aos autores agradecem e a Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) pelo apoio e suporte durante a pesquisa e ao Grupo de Metalo-Supramoléculas e Compostos de Coordenação (GMSCC) pelas sugestões. Agradecimento a aquisição do equipamento TGA-DSC via Agência FINEP, contrato 04.13.0448.00/2013. Agradecimento ao LabRMN/INQUI-UFMS e Finep. Agradecemos as Universidades parceiras do trabalho UTFPR-Londrina e UFMS.

REFERÊNCIAS

AZIZ, I. *et al.* Synthesis, characterization, DNA interaction study, antibacterial and anticancer activities of new palladium(II) phosphine complexes, **Russian Journal of General Chemistry**, v. 88, n. 3, p. 551-559, 2018.

BEGO, A. M. *et al*. Immunomodulatory effects of palladium(II) complexes of 1,2,4-triazole on murine peritoneal macrophage. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 20, p. 437-440, 2009.

COUTO ALMEIDA J DO *et al.*, Complexes of platinum and palladium with β-diketones and DMSO: synthesis, characterization, molecular modeling, and biological studies. **Journal of molecular structure**, v. 1075, p. 370-376, 2014.

DE SOUZA R. A *et al*., Antimycobacterial and antitumor activities of Palladium(II) complexes containing isonicotinamide (isn): X-ray structure of *trans*-$[Pd(N_3)_2(isn)_2]$. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v.45, p. 4863-4868. 2010.

FERREIRA, J. G.; *et al*. Structure and antimycobacterial activity of the novel organometallic [Pd(C-bzan)(SCN)(dppp)]compound, **Inorganic Chemistry Communication**, v. 23, p. 63-66, 2012.

GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. **Elsevier**, v. 7, p. 81-122. 1971.

GODOY NETTO, A. V. de. **Síntese e caracterização estrutural de compostos de coordenação de paládio(II) contendo pirazóis e pseudohaletos**. 1999. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

GUERRA, W; FONTES, A. P. S.; PEREIRA-MAIA, E. C. Síntese e caracterização de um novo complexo bimetálico de Pd(II) contendo o antibiótico oxitetraciclina. **Eclética Química**, v.35, n. 4, p. 39-44, 2010.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Química Inorgânica. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. Coordination chemistry: reactions, kinetics and mechanisms. In: ____. **Inorganic chemistry**: principles of structure and reactivity. 4 th ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993. Cap. 13, p. 537-576.

IONASHIRO, M.; *et al*,. **Giolito Fundamentos de Termogravimetria a Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: VÉSPER. 2014.

MOURA, T, R, DE *et al***.** Synthesis, characterization and antitumor activity of palladium(II) complexes of imidazolidine-2-thione.**Transition Metal Chemistry**, p. 565-574, 2017.

MOURA, T, R, DE *et al***.** Palladium(II) complexes bearing 1-iminothiolate-3,5-dimethylpyrazoles: synthesis, cytotoxicity, DNA binding and enzymatic inhibition studies. **New Journal of Chemistry.** V. 44, p. 19891-19901, 2020.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds.** 4th ed. New York: **John Wiley** & Sons, 1986.

RAU, T.; VAN ELDIK, R. Mechanistic insight from kinetic studies on the interaction of model palladium (II) complexes with nucleic acid components. **Metal Ions in Biological Systems**, v. 32, p. 339-378, 1996.

ROCHA F. V. **Síntese, caracterização e estudo da atividade antitumoral de complexos de paládio(II) com ligantes sulfurados e trifenilfosfina**. 2013. 145 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara-SP, 2013.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Tradução de Roberto de Barros Faria. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, C. da. **Investigação estrutural e atividade tuberculostática de complexos mononucleares e binucleares de Paládio (II)**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

SILVA, C, DA.; *et al*. Pyrazolyl Pd(II) complexes containing triphenylphosphine: synthesis and antimycobacterial activity**. Polyhedron**. v. 100, p. 10-16, 2015.

STEVANATO, A. **Investigação estrutural e efeitos imunológicos e tuberculostáticos de complexos de paládio (II)**. 2009. 177 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2009.

CAPÍTULO 27

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Fe_3O_4/SiO_2 E SUA APLICAÇÃO NA MODIFICAÇÃO DE ELETRODO IMPRESSO DE CARBONO

Data de aceite: 01/06/2021

Data de submissão: 06/05/2021

Vanessa Cezar Ribas
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
https://orcid.org/0000-0002-1525-0462

Jacqueline Arguello da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
https://orcid.org/0000-0002-6918-1597

Thágor Moreira Klein
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
https://orcid.org/0000-0002-7454-9149

Larissa Leffa Fernandes
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
https://orcid.org/0000-0001-8491-0084

Vladimir Lavayen
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química
Porto Alegre – Rio Grande do Sul
https://orcid.org/0000-0002-0382-8183

RESUMO: Neste trabalho é apresentada a síntese e caracterização de SiO_2/Fe_3O_4 e sua aplicação na modificação de eletrodos impressos de carbono. Nanopartículas de Fe_3O_4 foram sintetizadas pela oxidação parcial de hidróxido ferroso e posteriormente encapsuladas pelo método de Stöber. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X em pó (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e Magnetômetria de amostra vibrante (VSM) foram utilizadas na caracterização morfológica e estrutural dos materiais sintetizados. Foram obtidas nanopartículas de Fe_3O_4 de morfologia octaédrica que foram revestidas com sílica dando lugar a estruturas esféricas com tamanho médio de 614 ±103 nm. Foi constatado que houve uma diminuição na magnetização de saturação (M_s) de 81,0 a 12,5 emu/g após o revestimento com a sílica. SiO_2/Fe_3O_4 foi utilizado para modificar a superfície de um eletrodo impresso de carbono com a finalidade de aumentar a área superficial do eletrodo. A resposta do eletrodo modificado foi avaliado utilizando $K_4[Fe(CN)_6]$ como molécula sonda através de medidas de voltametria cíclica (VC).

PALAVRAS - CHAVE: Nanopartículas magnéticas, Magnetita, Método de Stöber, eletrodo modificado

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Fe_3O_4/SiO_2 AND ITS APPLICATION IN THE MODIFICATION OF SCREEN-PRINTED CARBON ELECTRODE

ABSTRACT: The present work presents the synthesis and characterization of SiO_2/Fe_3O_4 and its application to modify printed carbon electrodes. Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized by the

partial oxidation of ferrous hydroxide and later encapsulated with SiO_2 following the Stöber method. The techniques of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), powder X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), and vibrant sample magnetometry (VSM) were used in the morphological and structural analysis of synthesized materials. Fe_3O_4 nanoparticles of octahedral morphology were obtained and coated with silica giving rise to spherical structures with an average of 614 ±103 nm. It was found that there was a decrease in saturation magnetization (Ms) from 81.0 to 12.5 emu/g after coating with silica. SiO_2/Fe_3O_4 was used to modify the surface of a screen-printed carbon electrode to increase the electrode's surface area. The response of the modified electrode was evaluated using $K_4[Fe(CN)_6]$ as a probe molecule through cyclic voltammetry (VC) measurements.
KEYWORDS: Magnetic nanoparticles, Magnetite, Stöber's method, modified electrode.

1 I INTRODUÇÃO

Nanopartículas magnéticas têm despertado grande interesse em diferentes áreas pela possibilidade de manipulação através da aplicação de um campo magnético externo, além de outras características químicas e físicas influenciadas pelo seu diâmetro, morfologia e estrutura cristalina (ROCA, et al., 2019). Dentre os materiais magnéticos, os mais estudados são os óxidos de ferro, destacando-se a magnetita, Fe_3O_4, (CALLISTER e RETHWISCH, 2016; PILLAI e SHAH, 1996; QIAO, et al., 2019). A aplicação direta de nanopartículas de Fe_3O_4 apresenta algumas limitações devido a tendência de aglomeração das partículas, uma forma de minimizar a energia livre superficial (MORALES, et al., 2019). Assim, é habitual o uso de revestimentos para promover a estabilidade e dispersibilidade, evitando sua agregação e oxidação, além de possibilitar a inserção de grupos funcionais ampliando o seu potencial de aplicação. Para o recobrimento são utilizados diversos materiais orgânicos e inorgânicos (LOBATO, et al., 2019; MYLKIE, et al., 2021). Revestimentos a base de sílica apresentam vantagens devido ao seu baixo custo e facilidade de síntese, aliado a possibilidade de funcionalização da superfície, e controle da espessura e diâmetro de partícula de forma relativamente simples (MENDONÇA, et al., 2019). Um método bastante utilizado, é o método de Stöber, que permite o encapsulamento de Fe_3O_4 em partículas esféricas monodispersas de sílica, formando estruturas do tipo núcleo-casca (do inglês core-shell) (WONG, et al., 2020; Al-SAAD, et al., 2020). Dessa forma, o material tornasse biocompatível, com elevada estabilidade térmica e aquosa, resultando em uma ótima alternativa para aplicações biomédicas, por exemplo, como agente de contraste em imagens de ressonância magnética (MATHIEU, et al., 2019). Aplicações ambientais também são favorecidas, como na remoção de óleo de águas contaminadas através de um processo de demulsificação (ELMOBARAK e ALMOMANI, 2020).

Devido a facilidade de manipulação e da excelente capacidade de adsorção das mais variadas espécies, vários trabalhos têm sido publicados utilizando eletrodos modificados

com nanopartículas magnéticas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos (CONDOMITTI et al., 2011; FAYAZI et al., 2016; GUO et al., 2017; MALEKI et al., 2019; PAPAVASILEIOU; PANAGIOTOPOULOS; PRODROMIDIS, 2020). A modificação de um eletrodo pode ser realizada utilizando diferentes técnicas e materiais, de acordo com as características desejadas, uma vez que ocorre a transferência das propriedades do material para a superfície do eletrodo (RAVEENDRAN, et al., 2018). A imobilização do agente modificador na superfície do eletrodo pode ser realizada por meio de reações químicas, adsorção, revestimento polimérico, entre outros. Com as partículas magnéticas há ainda a possibilidade de imobilização através da aplicação de um campo magnético formado pela presença de um imã externo. Em alguns casos, são utilizados como meio de extração e/ou pré-concentração do analito por adsorção. Posteriormente, as partículas são separadas da amostra com o auxílio de um imã, e fixadas magneticamente na superfície do eletrodo para a sua quantificação (FERNÁNDEZ et al., 2020).

Devido a simplicidade e o baixo custo, se destacam metodologias que empregam SPE de carbono (do inglês Screen Printed Electrode). Estes eletrodos, disponíveis comercialmente, são dispositivos versáteis que combinam os três eletrodos em uma única plataforma (REVENGA-PARRA, et al., 2018). A possibilidade de funcionalização das estruturas magnéticas tem permitido sua aplicação na construção de biossensores (SANLI et al., 2020; CANEVARI et al., 2017).

Os SPEs são considerados descartáveis visto que não haveria uma forma conveniente de renovação da superfície do eletrodo de trabalho. A utilização de materiais com propriedades magnéticas surge como alternativa para tornar os sensores reutilizáveis, tornando somente o agente modificador o componente descartável do sensor. Neste trabalho é apresentada a síntese, caracterização e aplicação eletroquímica de nanopartículas de magnetita encapsuladas com sílica para a modificação de SPEs explorando o seu potencial para reutilização.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntese de Fe_3O_4/SiO_2

A síntese de magnetita consistiu na adição de solução de NaOH 0,25 mol L^{-1} e de KNO_3 0,2 mol L^{-1} a uma solução contendo 0,031 mol L^{-1} de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. O oxigênio dissolvido foi removido da solução utilizando argônio como gás de purga. Nessas condições há a formação de hidróxido de ferro (II), o qual é parcialmente oxidado sob aquecimento a 90 °C, produzindo a magnetita. O produto sólido foi separado magneticamente da solução, lavado com água ultrapura e etanol, e armazenado sob atmosfera de argônio.

Para o encapsulamento com a sílica, a magnetita sintetizada na etapa anterior foi dispersa em 1 mL de tolueno em banho de ultrassom por 30 minutos. Posteriormente,

foram adicionados, 15 mL de isopropanol, 2 mL de água ultrapura e 1 mL de hidróxido de amônio, sob agitação magnética. Após 10 minutos, foi adicionado, gota a gota, 1 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) e mantida agitação magnética por 24h. O produto foi separado magneticamente, lavado com água ultrapura e etanol, secado a temperatura ambiente e armazenado sob atmosfera de argônio.

2.2 Caracterização morfológica e estrutural de Fe_3O_4 e Fe_3O_4/SiO_2

Difratogramas de raios-X das amostras de Fe_3O_4 e Fe_3O_4/SiO_2 foram obtidos em um difratômetro de pó da marca Rigaku Denki D-Max 2000, operado em 35 KV e 17 mA, com radiação Kα do cobre (λ = 0,15406 nm), com passo de 0,05 e tempo de aquisição de 2 s, no intervalo de varredura de 20º a 80º. O microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss – EVO MA10 foi empregado na análise morfológica das nanopartículas de magnetita, bem como sua incorporação na matriz de sílica. A morfologia foi investigada, ainda, por micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200 EXII, com uma intensidade do feixe de 120,0 kV. As amostras foram depositadas numa suspensão de etanol sobre grid de cobre cobertas com carbono de 300 mesh. O espectro de infravermelho foi registrado utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21 em um intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} As curvas de suscetibilidade magnética das amostras foram medidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) MicroSense EZ9 com um campo magnético externo variando de -25 kOe a +25 kOe.

2.3 Modificação do eletrodo e medidas eletroquímicas

A modificação da superfície do eletrodo se deu imobilizando-se o material sintetizado através da aplicação de um campo magnético gerado por um imã, acoplado à parte posterior do eletrodo de trabalho, como mostra a Figura 1. Voltamogramas cíclicos foram registrados em solução de KCl 0,1 mol L^{-1} contendo hexacianoferrato (II) de potássio 1,0 mmol L^{-1}.

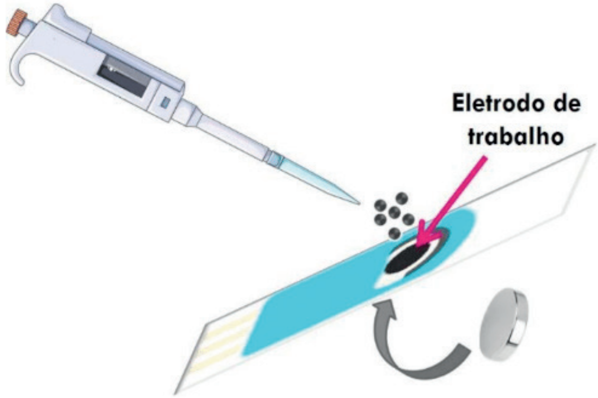


Figura 1. Imobilização das partículas de Fe_3O_4/SiO_2 na superfície do eletrodo de trabalho.

3 I RESULTADOS

3.1 Síntese e caracterização

Os padrões de difração de Fe_3O_4 foram indexados aos planos cristalográficos (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533) e (622) relativos à estrutura *cúbica* do tipo espinélio inverso da magnetita (JCPDS 85-1436). O padrão cristalográfico da amostra Fe_3O_4/SiO_2 é muito similar ao observado para as nanopartículas de magnetita, indicando a estabilidade da fase cristalina da magnetita após o encapsulamento com a sílica. O tamanho do cristalito de Fe_3O_4 calculado utilizando a equação de Scherrer foi de 28 nm.

A estrutura octaédrica das partículas de Fe_3O_4 pode ser observada na imagem por microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 2. Onde as regiões de tonalidade escura indicam que um número maior de elétrons foi espalhado (WILLIAMS, 1996). A cristalinidade pode ser observada em regiões onde possuem contraste por difração, e as regiões amorfas podem ser identificadas nas regiões de contraste de massa espessura (WILLIAMS, 1996; MENDES DE OLIVEIRA SILVA, 2019).

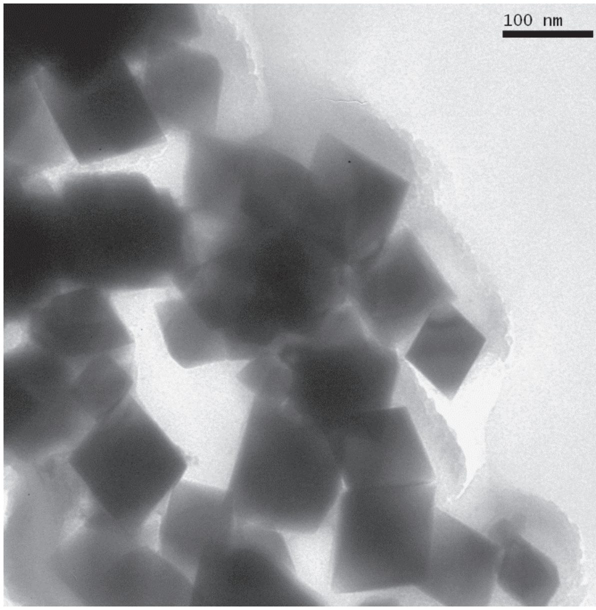


Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das partículas de Fe_3O_4

A Figura 3 mostra as imagens das estruturas núcleo-casca, resultantes do método de Stöber, em que se verifica sua morfologia esférica, bem como o histograma de distribuição do tamanho das partículas. O tamanho médio calculado foi de 614 ±103 nm.

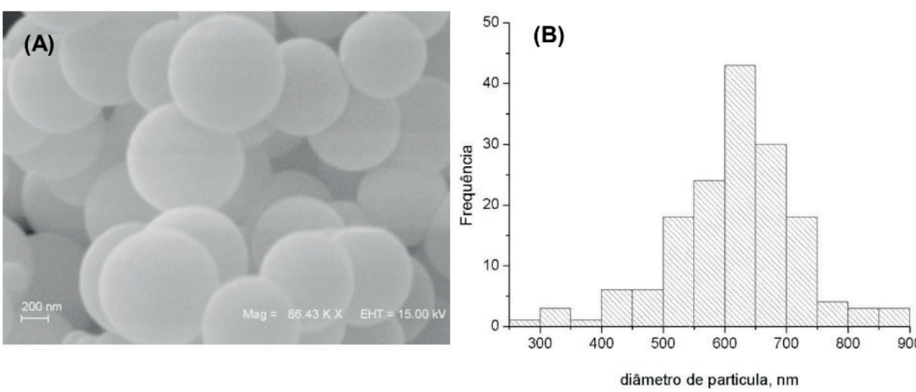


Figura 3. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (A) e histograma de distribuição de tamanho das partículas (B) de Fe_3O_4/SiO_2.

Os espectros no infravermelho das amostras de Fe_3O_4 e Fe_3O_4/SiO_2 mostra a presença de modos ativos Fe-O relacionado ao óxido de ferro em 548 cm^{-1}, e 423 cm^{-1},

ambos com simetria T_{1u}, Figura 4. A intensa banda em ~1100 cm^{-1} presente no Fe_3O_4/SiO_2 corresponde ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si.

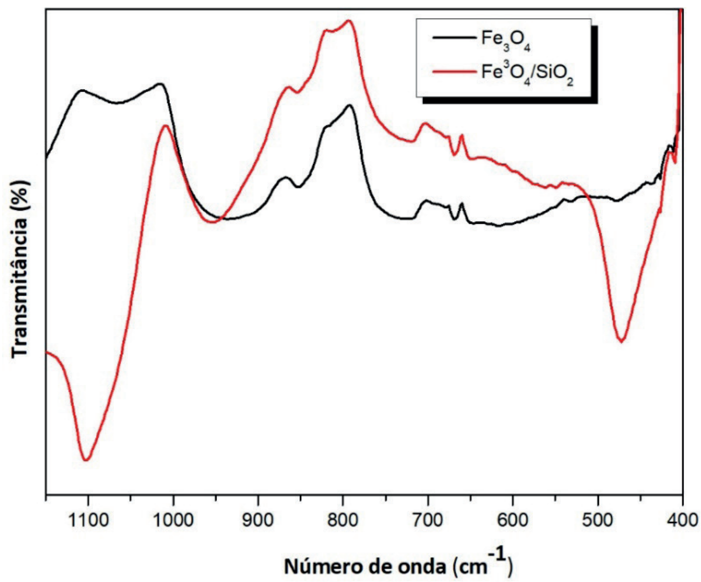


Figura 4. Espectro de infravermelho das amostras de Fe_3O_4 e Fe_3O_4/SiO_2.

A partir da curva de susceptibilidade magnética da Fe_3O_4 foram obtidos a magnetização de saturação (M_s) de 81,0 emu/g e coercitividade (H_c) de 0,298 Oe. Utilizando a equação de Chantrell foi possível calcular o tamanho das partículas magnéticas (D_{Mag}) (Chantrell, 1953). As equações 1 e 2 mostram a relação matemática do D_{Mag} e seu desvio padrão (σ).

$$D_{Mag} = [\frac{18}{\pi}\frac{T\,k_B}{M_s}\sqrt{\frac{\chi_i}{3\,m_s}\frac{1}{H_0}}]^{1/3} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\sigma = \frac{1}{3}\,[\ln\left(3\,\frac{\chi_i}{m_s}\Big/\frac{1}{H_0}\right)]^{1/2} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde; χ_i é a suscetibilidade inicial calculada a valores de campo magnético baixo, K_B é a constante de Boltzmann, M_S é a suscetibilidade magnética do material volumoso.[2] O valor da H_0 é obtido da extrapolação da tangente do gráfico M vs. 1/H, a valores altos de campo magnético. O valor de D_{Mag} calculado foi de 19 ± 1 nm. Como consequência do encapsulamento com a sílica foi observada uma diminuição de Ms e um aumento de Hc para 12,5 emu/g e 0,473 Oe, respectivamente.

3.2 Medidas eletroquímicas

A Figura 5 compara os voltamogramas cíclicos obtidos antes e após a modificação com Fe_3O_4/SiO_2. Os voltamogramas foram registrados em solução de KCl 0,1 mol L^{-1}, na presença de 1 mmol L^{-1} de $K_4[Fe(CN)_6]$. A modificação do eletrodo reduziu a separação dos picos de oxidação e redução do par redox (ΔEp) de 110 mV para 82 mV, demonstrando uma melhora na reversibilidade do sistema, além de um ligeiro aumento da intensidade de corrente. Os coeficientes de variação, calculados para três repetições de adsorção e dessorção magnética das partículas de Fe_3O_4/SiO_2 da superfície do eletrodo, foram de 1,7 % e 0,4 %, respectivamente. Esses valores relativamente baixos indicam que com a retirada do ímã e lavagem do eletrodo, ocorre a remoção efetiva das partículas, tornando possível a recuperação do eletrodo e sua reutilização.

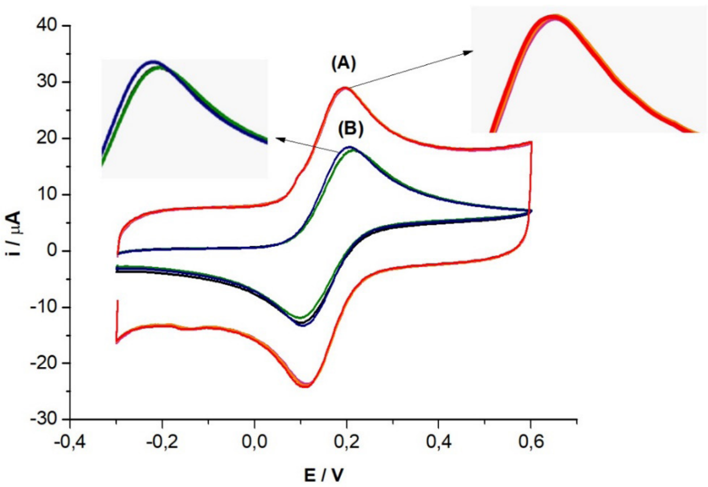


Figura 5. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo modificado (A) e sem modificar (B) com Fe_3O_4/SiO_2, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

4 I CONCLUSÕES

As condições de síntese favoreceram a formação de nanopartículas de magnetita de morfologia octaédrica. O encapsulamento pelo método de Stöber resultou em estruturas esféricas, não sendo observadas partículas de magnetita no exterior das esferas de sílica. O encapsulamento provocou uma diminuição da magnetização de saturação e aumento da coercitividade da magnetita devido a espessura da matriz de sílica. No entanto, ainda foi possível incorporar o material na superfície do eletrodo mediante um ímã acoplado. A modificação da superfície do eletrodo resultou em um aumento de corrente atribuído ao aumento da área superficial, além da melhora da reversibilidade do sistema, demonstrada

pela diminuição da separação de picos. A repetibilidade do processo de modificação foi verificada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do INCTBIO *(*CNPq/INCT 465389/2014-7), CNPq (Processo: 550441/2012-3), Propesq/UFRGS. Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. J.A. agradece pelas análises ao CMM-UFRGS e ao Laboratório de Magnetismo (LAM) do Instituto de Física da UFRGS.

REFERÊNCIAS

AL-SAAD, Khalid et al. Smart Synthesis of Trimethyl Ethoxysilane (TMS) Functionalized Core-Shell Magnetic Nanosorbents Fe_3O_4@SiO_2: Process Optimization and Application for Extraction of Pesticides. **Molecules**, v. 25, p. 4827, 2020. DOI:10.3390/molecules25204827. Disponível em <https://doi.org/10.3390/molecules25204827>. Acesso em: 05 maio. 2021.

CALLISTER JR, William D. e RETHWISCH, David. G. **Ciência e Engenharia de Materiais** – Uma Introdução. 9ª Ed. Rio de Janeiro. LTC editora. 2016.

CANEVARI, Tiago *et al.* Magnetite Nanoparticles Bonded Carbon Quantum Dots Magnetically Confined onto Screen Printed Carbon Electrodes and their Performance as Electrochemical Sensor for NADH. **Electroanalysis**, USA, v. 29, n. 8, p. 1968–1975, 2017. DOI 10.1002/elan.201700167. Disponível em < https://doi.org/10.1002/elan.201700167>. Acesso em: 6 maio 2021.

CHANTRELL, R. W; WALMSLEY, N.; GORE, J.; MAYLIN M. Calculations of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles. **Physical Review B,** V. 63, p. 024410, 2000. DOI 10.1103/PhysRevB.63.024410. Disponível em: < https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.63.024410>. Acesso em 04 maio. 2021.

CONDOMITTI, Ulisses *et al.* Magnetic coupled electrochemistry: Exploring the use of superparamagnetic nanoparticles for capturing, transporting and concentrating trace amounts of analytes. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 1, p. 72–74, 2011. DOI 10.1016/j.elecom.2010.11.016. Disponível em < h https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248110004819>. Acesso em: 05 maio. 2021.

ELMOBARAK, Wanda Faisal e ALMOMANI, Fares. Application of Fe_3O_4 magnetite nanoparticles grafted in silica (SiO_2) for oil recovery from oil in water emulsions. **Chemosphere**, v. 265, 2020. DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.129054. Disponível em < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520332513?via%3Dihub>. Acesso em: 05 maio. 2021.

FAYAZI, Maryam *et al.* Fe_3O_4 and MnO_2 assembled on halloysite nanotubes: A highly efficient solid-phase extractant for electrochemical detection of mercury(II) ions. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 228, p. 1–9, 2016. DOI 10.1016/j.snb.2015.12.107. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.107>. Acesso em: 05 maio 2021.

FERNÁNDEZ, Elena *et al.* Magnetic dispersive solid-phase extraction using a zeolite-based composite for direct electrochemical determination of lead(II) in urine using screen-printed electrodes. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 1, p. 1–10, 2020. DOI: 10.1007/s00604-019-4062-9. Disponível em <https://doi.org/10.1007/s00604-019-4062-9>. Acesso em: 6 maio 2021.

GUO, Weihua *et al.* Amperometric sensing of hydrazine using a magnetic glassy carbon electrode modified with a ternary composite prepared from Prussian blue, Fe_3O_4 nanoparticles, and reduced graphene oxide. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 9, p. 3163–3170, 2017. DOI 10.1007/s00604-017-2289-x. Disponível em <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2289-x>. Acesso em: 6 maio 2021.

MALEKI, Behorooz *et al.* Polyamidoamine dendrimer functionalized iron oxide nanoparticles for simultaneous electrochemical detection of Pb 2+ and Cd 2+ ions in environmental waters. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 140, p. 81–88, 2019. DOI: 10.1016/j.measurement.2019.03.052. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.03.052>. Acesso em: 05 maio. 2021.

LOBATO, Natália. Cristina Candian et al. Improvement of magnetic solvent extraction using functionalized silica coated Fe_3O_4 nanoparticles. **Separation and Purification Technology,** v. 229. Dec., 2019. DOI 10.1016/j.seppur.2019.115839. Disponível em < https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115839 >. Acesso em: 05 maio. 2021.

MAJDINASAB, Marjan et al. Optical and Electrochemical Sensors and Biosensors for the Detection of Quinolones. **Trends in Biotechnology,** v. 37, p. 898-915, 2019. DOI 10.1016/j.tibtech.2019.01.004. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.01.004>. Acesso em: 05 maio. 2021.

MENDONÇA, Estelle Silva Diorato Texeira et al**.** Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles. **Surfaces and Interfaces,** v. 14, p. 34–43, 2018. DOI 10.1016/j.surfin.2018.11.005. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.005>. Acesso em: 05 maio. 2021.

MATHIEU Paul et al. Silica Coated Iron/Iron Oxide Nanoparticles as a Nano-Platform for T_2 Weighted Magnetic Resonance Imaging. **Molecules**, v. 24, 2019. DOI 10.3390/molecules24244629. Disponível em <https://doi.org/10.3390/molecules24244629 >. Acesso em: 05 maio. 2021.

MENDES DE OLIVEIRA SILVA, Franciele. **Modificação de filmes finos de Au induzida por irradiação com elétrons**. Porto Alegre: UFRGS, 2019, Trabalho de Conclusão de Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

MORALES, Fransisco et al. Structural and magnetic properties of silica-coated magnetite nanoaggregates. **Physica B: Condensed Matter**, v. 572, p. 214-219, 2019. DOI 10.1016/j.physb.2019.08.007. Disponível em < https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.08.007>. Acesso em: 05 maio. 2021.

MYLKIE, Kinga et al. Polymer-Coated Magnetite Nanoparticles for Protein Immobilization. **Materials**. v. 14, p. 248, 2021. DOI 10.3390/ma14020248. Disponível em <https://doi.org/10.3390/ma14020248>. Acesso em: 05 maio. 2021.

PAPAVASILEIOU, Anastasius; PANAGIOTOPOULOS, Ioannis; PRODROMIDIS, Mamas. All-screen-printed graphite sensors integrating permanent bonded magnets. Fabrication, characterization and analytical utility. **Electrochimica Acta**, v. 360, p. 136981, 2020. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136981. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136981> Acesso em: 05 maio. 2021.

PILLAI, V., SHAH, D. O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** v. 163, p. 243-248, 1996. DOI 10.1016/S0304-8853(96)00280-6. Disponível em < https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00280-6> Acesso em: 05 maio. 2021.

QIAO, Kalil et al. Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 97, p. 227-236, 2019. DOI 10.1016/j.jtice.2019.01.029. Disponível em < https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.01.029 > Acesso em: 05 maio. 2021.

RAVEENDRAN, Jeethu et al. Voltammetric determination of bilirubin on disposable screen printed carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 818. p. 124-130, June 2018. DOI 10.1016/j.jelechem.2018.04.020. Disponível em < https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.020> Acesso em: 05 maio. 2021.

REVENGA-PARRA, Mónica et al. Chemically Modified Graphene-Based Screen-Printed Electrodes for Electrocatalytic Applications. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, p. 446-454, 2018. DOI 10.1016/B978-0-12-409547-2.13373-6. Disponível em < https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13373-6> Acesso em: 05 maio. 2021.

ROCA, Alejandro et al. Design strategies for shape-controlled magnetic iron oxide nanoparticles. **Advanced Drug Delivery Reviews,** v.138, p. 68-104, 2019. DOI 10.1016/j.addr.2018.12.008. Disponível em < https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.12.008> Acesso em: 05 maio. 2021.

ROSIDA, Erica Marista et al. Modification of Screen Printed Carbon Electrode (SPCE) with Fe3O4 for the Determination of Nitrite (NO_2-$^{-}$) in Squarewave Voltammetry. **Molekül**, v. 12, p. 139-145, 2017. DOI 10.20884/1.jm.2017.12.2.342. Disponível em < https://doi.org/10.20884/1.jm.2017.12.2.342> Acesso em: 05 maio. 2021.

SANLI, Serdar *et al.* Application of Biofunctionalized Magnetic Nanoparticles Based-Sensing in Abused Drugs Diagnostics. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 1033–1040, 2020. DOI 10.1021/acs.analchem.9b04025. Disponível em < https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04025> Acesso em: 6 maio 2021.

WILLIAMS, David B; CARTER, Barry C. **Transmission Electron Microscope;** A textbook for Materials Science. Boston USA, Springer-Verlag, 1996.

WILLIAMSON, GK; HALL, WH. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica** V. 1, p. 22-31, 1953. DOI 10.1016/0001-6160(53)90006-6. Disponível em: < https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616053900066#! Acesso em 04 mai. 2021.

WONG, Chung Ye et al. Monolayer grafting of APTES modified graphene oxide on silica coated magnetite: Synthesis, characterization and application in heavy oil removal. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.** v, 943, 2019. DOI 10.1088/1757-899X/943/1/012023. Disponível em <https://doi.org/10.1088/1757-899X/943/1/012023> Acesso em: 05 maio. 2021.

CAPÍTULO 28

TUNGSTATO DE MAGNÉSIO ($MgWO_4$): UMA REVISÃO SOBRE OS MÉTODOS DE SÍNTESE

Data de aceite: 01/06/2021
Data de submissão: 26/03/2021

Vitória Eduardo Mendes Vieira
Universidade Federal do Piauí
Teresina, Piauí
http://lattes.cnpq.br/8135130294732675

Luis Fernando Guimarães Noleto
Universidade Federal do Piauí
Teresina, Piauí
http://lattes.cnpq.br/0270256521695721

Francisco Henrique Pereira Lopes
Universidade Estadual do Piauí
Teresina, Piauí
http://lattes.cnpq.br/5348235843440580

Marta Silva de Oliveira
Universidade Estadual do Piauí
Teresina, Piauí
http://lattes.cnpq.br/3620702840768506

Ester Pamponet Ribeiro
Universidade Estadual do Piauí
Teresina, Piauí
http://lattes.cnpq.br/5210917014451059

Keyla Raquel Batista da Silva Costa
Universidade Federal do Piauí
Teresina, Piauí
http://lattes.cnpq.br/4431601733224110

Maria Karina da Silva
Universidade Estadual do Piauí
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/8328599565030069

Caroline Maria Vasconcelos Paz Ramos
Universidade Estadual do Piauí
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/5404658944785438

Maria Joseíta dos Santos Costa
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
https://orcid.org/0000-0002-6125-1124

Amanda Carolina Soares Jucá
Universidade Estadual do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/7192615906274265

Yáscara Lopes de Oliveira
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/2680373714161096

Laécio Santos Cavalcante
Universidade Estadual do Piauí
Teresina- Piauí
http://lattes.cnpq.br/7690248628577122

RESUMO: Estudos mais recentes sobre os mais diversos materiais inorgânicos têm sido aprofundados pela comunidade científica, dentre esses, os semicondutores como tungstato de magnésio ($MgWO_4$) vêm se destacando. Diferentes métodos de síntese estão sendo relatados para a obtenção deste material. O presente trabalho tem como objetivo identificar os principais métodos de síntese utilizados na obtenção de pós cerâmicos e cristais de $MgWO_4$ no período de 2009 a janeiro de 2020, destacando as vantagens e desvantagens destes. Trata-se

de uma revisão da literatura através de artigos publicados no período de tempo citado e por meio das bases de dados: Google acadêmico, Scopus e Web of Science. A partir da análise dos artigos selecionados foi possível identificar a síntese de reação em estado sólido como a mais aplicada no recorte temporal determinado e o método dos precursores poliméricos reportado pela primeira vez na literatura para a obtenção deste tungstato.
PALAVRAS - CHAVE: Tungstato de magnésio, $MgWO_4$, Métodos de síntese

MAGNESIUM TUNGSTATE ($MgWO_4$): A REVIEW ON SYNTHESIS METHODS

ABSTRACT: More recent studies on the most diverse inorganic materials have been deepened by the scientific community, among them, semiconductors such as magnesium tungstate ($MgWO_4$) have been highlighted. Different synthesis methods are being related to a material of this material. This work aims to identify the main methods of using ceramics powders and crystals $MgWO_4$ in the period from 2009 to January 2020, pointed out its advantages and disadvantages. This is a review of the literature through articles published in the mentioned period and through the databases: Scholar google, Scopus and Web of Science. From the analysis of the selected articles, it was possible to identify the synthesis by solid state reaction method, as the most applied method, with no temporal cut, determined and the method of polymeric precursors in the literature to test this tungstate, reported for the first time.
KEYWORDS: Magnesium tungstate, $MgWO_4$, synthesis methods

1 I INTRODUÇÃO

As descobertas e adaptações dos diversos materiais inorgânicos pela comunidade cientifica está em ascensão. Dentre esses, os materiais do tipo semicondutores se destacam por possuírem propriedades ópticas e eletrônicas ativas, podendo ser aplicados como sensores de umidade, dispositivos emissores de luz visível, displays, diodos emissores de luz, televisores, dispositivos eletro-ópticos, fotoluminescência e catalizadores na degradação de corantes (DANEVICH et al. 2009; PULLAR, FARRAH e ALFORD, 2007; KIM et al. 2011).

Nesse contexto, os tungstatos metálicos se apresentam como uma alternativa, pois possuem boas propriedades ópticas. A fórmula geral destes óxidos é representada por (AWO_4), sendo *A* um cátion bivalente dos metais de transição-d^n (A^{2+} = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu ou Mg), designados como modificadores de rede. Possuem dois grupos isoestruturais: tetragonal do tipo “scheelita” e monoclínica do tipo “wolframita” (MONTINI et al. 2010; CAVALLI, BELLETTI e BRIK, 2008; WANG e MCCREERY, 1989; BECKER et al. 2007).

Os óxidos metálicos de tungstato cristalizam na estrutura de wolframita monoclínica, porém o tungstato de magnésio ($MgWO_4$), possui três polimorfos, tetragonal, monoclínico e triclínico. Na faixa de temperatura de 400 a 800-850 °C, se tem a estrutura tetragonal. Em temperatura mais elevada, transforma-se na forma monoclínica e acima de 1165 °C cristaliza em triclínico (ERRANDONEA e RUIZ-FUERTES, 2010; GANCHEVA, 2015).

A estrutura monoclínica do tipo wolframita do $MgWO_4$ pertence ao grupo espacial

($P2/c$), grupo pontual de simetria (C_{2h}^{4}) e formada por duas unidades de fórmula molecular por célula unitária (Z = 2) (RUIZ-FUERTES et al. 2010; ERRANDONEA e RUIZ-FUERTES, 2010). Este, apresenta uma mesma coordenação química para os átomos de tungstênio no estado de oxidação (W^{6+}) que são formadores de rede e os metais de transição são os modificadores de rede (A^{2+}) que formam grupos de coordenação ou clusters octaédricos distorcidos de [WO_6] e [AO_6], respectivamente (ALMEIDA et al. 2012; GANCHEVA, 2015). A Figura 1 mostra a representação esquemática da célula unitária para a estrutura monoclínica do cristal de $MgWO_4$.

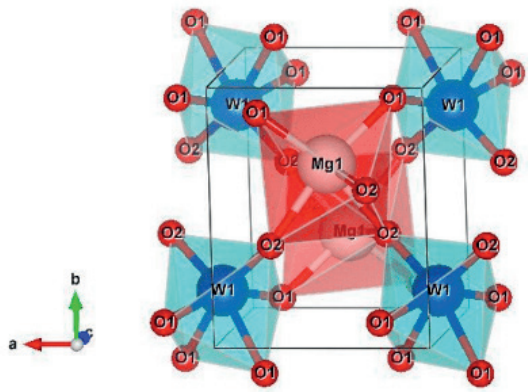


Figura 1: Representação esquemática da célula unitária monoclínica do cristal de $MgWO_4$

Fonte: Adaptação da referência (Gouveia et al. 2020)

Além da temperatura, os métodos de síntese influenciam diretamente na obtenção de diferentes estruturas de um material. Os primeiros pós-cerâmicos e cristais de $MgWO_4$ foram preparados pelos seguintes métodos de síntese: reação em estado sólido (RES) ou pela mistura dos seus respectivos óxidos (MgO e WO_3) com vários ciclos de moagem e tratamento térmico, e o crescimento de cristais pelo método de solução (CCMS) em elevadas temperatura e pressão, entretanto, estes métodos necessitam de temperaturas superiores a 1000 ºC, podendo afetar de forma negativa na formação dos cristais, além do alto custo dos equipamentos que por sua vez encarecem o processo de síntese. (GUO e KLEPPA, 1996; KAZENAS et al. 2004; FONDA, 1944; KRAVCHENKO, 1969; SROUBEK e ZOANSKY, 1966).

Assim, com base na evolução dos métodos de síntese existentes, recentemente têm sido desenvolvidos e utilizados outras rotas de obtenção dos pós-cerâmicos e cristais de $MgWO_4$, buscando facilitar a síntese destes tungstatos com diferentes tamanhos, morfologias e propriedades eletrônicas (PULLAR, FARRAH e MCN ALFORD, 2007; LM,

JEE e KIM, 2012). Vale salientar que os diversos métodos de síntese reportados na literatura para obtenção destes materiais na forma pura e dopada são: vapor químico (STEINER, 2005; THANGALA et al. 2009), sol-gel (SG) (BAIZ et al. 2008), hidrotérmico convencional (HC) (AMBERG et al. 1988) e precursores poliméricos (PP) (GOUVEIA et al. 2020).

Desta maneira, tendo em vista a importância e influência do método de síntese para a obtenção de um material com boas propriedades, neste capitulo de livro, objetiva-se identificar os principais métodos encontrados na literatura para a síntese do $MgWO_4$ no período de 2009 a janeiro de 2020, descrevendo e destacando as vantagens e desvantagens de cada rota, reunindo assim, dados que podem ser utilizados como um suporte de consulta, com informações relevantes para a comunidade acadêmica e científica.

2 I METODOLOGIA

O presente estudo trata-se de uma revisão da literatura, que consistiu nas seguintes etapas: delimitação da temática da pesquisa e o intervalo temporal para os artigos, definição das bases de dados e descritores, estabelecimento dos critérios de inclusão e de exclusão, leitura exploratória dos artigos selecionados e por fim, a exposição dos resultados encontrados.

A busca foi realizada considerando artigos publicados nos anos de 2009 a janeiro de 2020 e por meio das bases de dados Google acadêmico, Scopus e Web of Science, usando as palavras-chaves: "$MgWO_4$", "magnesium tungstate", "synthesis" e suas respectivas traduções.

Os artigos encontrados foram avaliados através do título e resumo, sendo lidos em sua integra somente aqueles considerados relevantes. Os critérios de inclusão adotados foram estudos que abordem métodos de síntese do $MgWO_4$, artigos em inglês ou português, que estejam completos e dentro do corte temporal. Os critérios de exclusão foram artigos que tratam de outros materiais, textos incompletos e em outras línguas, que estejam mais de uma vez nas bases de dados e fora do período estabelecido.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca por um embasamento bibliográfico é uma etapa decisiva para a construção de um bom trabalho de revisão. Em grande parte dos casos essas bibliografias são localizadas em bases de dados já consolidadas e com ampla gama de materiais publicados. Desse modo, empregou-se uma sequência de passos a fim de realizar o levantamento dos artigos utilizados nesse trabalho. O fluxograma apresentado na Fig. 2 esquematiza o resultado da seleção das bases de dados e por fim, dos artigos para este estudo de revisão.

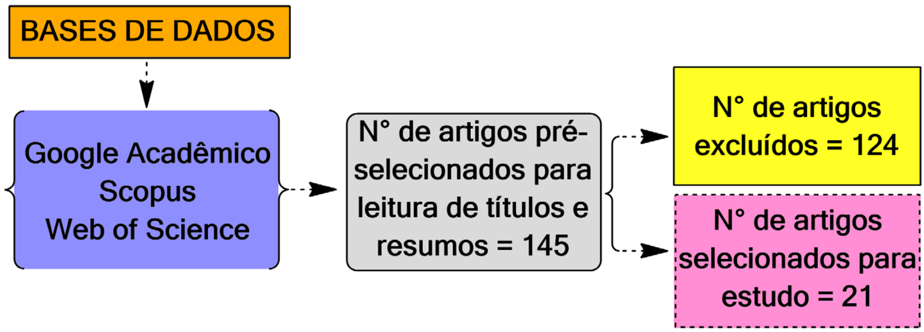


Figura 2: Fluxograma esquemático de seleção dos artigos para estudo.

A partir da busca efetuada nas bases de dados (Google Acadêmico, Scopus e Web of Science), utilizando as palavras-chaves “$MgWO_4$”, “magnesium tungstate”, “synthesis” e suas respectivas traduções, foram pré-selecionados para leitura de títulos e resumos um total de 145 artigos, sendo 124 excluídos por não condizerem com a proposta desse trabalho e não atenderem aos critérios de inclusão estabelecidos, sendo ao fim, selecionado 21 artigos para identificação dos métodos de síntese aplicados na obtenção do $MgWO_4$.

3.1 Métodos de Síntese para Pós-Cerâmicos e Cristais de $MgWO_4$

Levando em consideração a importância e a influência dos diversos métodos de síntese para a obtenção do $MgWO_4$, buscou-se identificar os principais métodos relatados na literatura e abordar suas características. Dentre os 21 artigos selecionados, no período de janeiro de 2009 a janeiro de 2020, foram identificados cinco principais métodos de síntese para pós-cerâmicos e cristais de $MgWO_4$, sendo eles: Reação em estado sólido (KIM et al. 2011; JAYAPRAKASH e KRISHNAKUMAR, 2019; BHUYAN et al. 2017; CHAI et al. 2016; DEY et al. 2014; GUO et al. 2012; GUO et al. 2015; HAN et al. 2015; SARASWATHY, RAO e THARA, 2018), crescimento de cristais pelo método de solução (DANEVICH et al. 2009; KRUTYAK et al. 2016; LOIKO et al. 2018; NAGORNAYA, et al. 2009; RUIZ-FUERTES et al. 2011; ZHANG et al. 2015; ZHANG et al. 2019), hidrotérmico convencional (HUANG et al. 2018; MENG et al. 2019; LI, YANG e MENG, 2009), sol-gel (HE e WANG, 2013) e precursores poliméricos (GOUVEIA et al. 2020). A Fig. 2 exibe, de forma quantitativa, os métodos identificados e após isto, são descritos cada um deles.

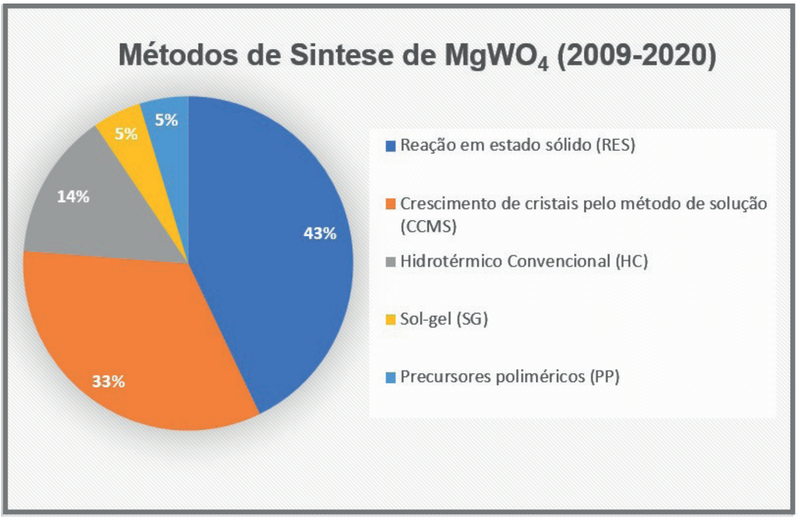


Figura 2: Principais métodos de síntese de $MgWO_4$ utilizados no período de 2009 a 2020.

É possível observar na Fig. 2 que a maior parte dos artigos selecionados utilizam o método de reação em estado sólido para obtenção de $MgWO_4$, totalizando um percentual de 43%. Em seguida, também são usadas as rotas de crescimento de cristais pelo método de solução, hidrotérmico convencional, sol-gel e precursores poliméricos, que correspondem à 33, 15, 5 e 5%, respectivamente. Em cada método descrito abaixo, são listados os principais parâmetros aplicados nessas metodologias como por exemplo, as reações envolvidas nas sínteses, os reagentes químicos utilizados e as temperaturas de reação/calcinação, dispostos na Tabela 1.

ME	RS	RQ	TRC (°C)	REFERÊNCIA
RES	$MgO_{(s)}+WO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} MgWO_{4(s)}$	MgO e WO_3	750-1100	BHUYAN et al. 2017
CCMS	$MgO_{(aq)}+Na_2WO_{4(aq)} \xrightarrow{\Delta} MgWO_{4(s)}+Na_2O_{(s)}$	MgO e $NaWO_4$	1200	DANEVICH et al. 2009
HC	$Mg(NO_3)_{2(aq)}+Na_2WO_{4(aq)} \xrightarrow{\Delta} MgWO_{4(s)}+ 2Na^+_{(aq)} +NO_3^-{}_{(aq)}$	$Mg(NO_3)_{2(s)}$ e $NaWO_{4(s)}$	≈ 200	MENG et al. 2019
SG	$Mg(NO_3)_2.6H_2O_{(aq)}+H_2WO_{4(aq)} \xrightarrow{\Delta} MgWO_{4(s)}+6H_2O_{(aq)}+2NO_{2(g)}$	$Mg(NO_3)_{2(aq)}.6H_2O$ e $H_2WO_{4(aq)}$	80-100	SEGAL et al. 1997
PP	$Mg(NO_3)_2.6H_2O_{(aq)}+C_6H_8O_{7(aq)}+H_2WO_{4(aq)}+NH_3.H_2O_{(aq)} \xrightarrow{\Delta} MgWO_{4(s)}+6CO_{2(g)}+6H_2O_{(aq)}$	$Mg(NO_3)_2.6H_2O_{(aq)}$, $C_6H_8O_{7(aq)}$, $H_2WO_{4(aq)}$ e $NH_3.H_2O_{(aq)}$	90-110	GOUVEIA et al. 2020

Tabela 1: Resumo de algumas características dos métodos de síntese de $MgWO_4$.

ME: Método empregado; RS: Reação de síntese; RQ: Reagentes químicos: TRC: Temperatura de reação/calcinação.

A respeito das reações de sínteses envolvidas nestes métodos, é possível observar que há uma predominância das reações de precipitação e de dupla troca, como mostrado na Tabela 1. Além disso, são empregados diversos reagentes químicos como fontes de Mg^{2+} (cátion) e WO_4^{2-} (ânion), é o caso do óxido de magnésio, nitratos de magnésio, tungstato de sódio e ácido túngstico. Outro fator importante para ser discutido sobre a síntese desses materiais é a temperatura de reação e calcinação. Observa-se que são usadas desde faixas de temperaturas mais baixas (80 a 200 °C) como no caso dos métodos HC, SG e PP, até faixas mais elevadas (750 a 1200 °C) para os métodos RES e CCMS, comprovando assim, a versatilidade desses meios de obtenção do $MgWO_4$.

3.1.1 Reação em Estado Sólido (RES)

O método de reação em estado sólido, no universo de 21 trabalhos selecionados, 9 optaram por utilizar esta rota (KIM et al. 2011; JAYAPRAKASH e KRISHNAKUMAR, 2019; BHUYAN et al. 2017; CHAI et al. 2016; DEY et al. 2014; GUO et al. 2012; GUO et al. 2015; HAN et al. 2015; SARASWATHY, RAO e THARA, 2018). O método de RES é considerado um dos primeiros meios para a obtenção do $MgWO_4$, baseando-se na reação entre óxidos e/ou carbonatos, moagem, mistura e tratamento térmico em temperaturas relativamente altas, e que possuem valores próximos aos do ponto de fusão dos componentes, podendo decompor o material final (SEGAL, 1997).

Esta rota é considerada de simples realização e se caracteriza nas seguintes etapas principais: primeiro as matérias primas são selecionadas, seguindo uma estequiometria adequada, necessitando que as partículas estejam em contato efetivo, e que as distribuições dos reagentes sejam homogêneas, para um produto final quimicamente homogêneo. Posteriormente os reagentes são pulverizados, misturados e calcinados em temperaturas que variam entre 750 e 1200 °C (MARCILLY, CQURTY e DELMQN, 1970).

3.1.2 Crescimento de Cristais pelo Método de Solução (CCMS)

A síntese do $MgWO_4$ por crescimento de cristais pelo método de solução é bastante aplicada na literatura, sendo esta, utilizada em 7 artigos dos selecionados (DANEVICH et al. 2009; KRUTYAK et al. 2016; LOIKO et al. 2018; NAGORNAYA, et al. 2009; RUIZ-FUERTES et al. 2011; ZHANG et al. 2015; ZHANG et al. 2019). Tal método baseia-se em três principais técnicas, sendo elas: as técnicas em altas e baixas temperaturas, técnica de fluxo e a TSSG (Top Seeded Solution Growth). Este método consiste na dependência da solubilidade de um composto, em um determinado solvente, com os parâmetros termodinâmicos envolvidos.

As técnicas de crescimento de cristais de $MgWO_4$ utilizadas nos artigos selecionados são de fluxo de crescimento por fusão (DANEVICH et al. 2009; KRUTYAK et al. 2016; NAGORNAYA, et al. 2009; RUIZ-FUERTES et al. 2011) e a TSSG (LOIKO et al. 2018;

ZHANG et al. 2015; ZHANG et al. 2019). Na primeira técnica são dissolvidos os reagentes MgO e WO_3 que se pretende cristalizar (soluto) em um composto fundido de Na_2WO_4 (fluxo) em alta temperatura para crescimento sobre a semente inicial do cristal, que atua como solvente e se evapora durante o processo em alta temperatura, aumentando a concentração de soluto na solução, que então se precipita e cristaliza. Já na segunda, os mesmos materiais de partida são pesados, homogeneizados, levados para o forno em um cadinho de platina e depois para o forno de crescimento e por fim submetidos ao tratamento térmico (RAMIREZ, 1998).

3.1.3 Hidrotérmico Convencional (HC)

O método Hidrotérmico convencional vem sendo utilizado na preparação de diferentes tungstatos na forma de micro e nanocristais com diferentes propriedades eletrônicas (RAJAGOPAL et al. 2010). Em relação a síntese do MgWO4, essa rota foi aplicada em 3 artigos (HUANG et al. 2018; MENG et al. 2019; LI, YANG e MENG, 2009), sendo definido como um processo de obtenção de materiais cristalinos a partir da dissolução de precursores solúveis em solução aquosa sob uma temperatura, pressão e mineralizador (SOMIYA, 2000).

Os precursores dos reagentes iniciais são dissolvidos em solução aquosa e levados para a autoclave ou um reator de aço inoxidável com formato cilíndrico, onde em seu lume se deposita uma cápsula de politetrafluoretileno (TEFLON) que minimiza o ataque químico durante a síntese. O reator é fechado, parafusado e inserido um manômetro para medir a pressão dentro do sistema, depois é colocado sob uma manta aquecedora e um termômetro para medir os gradientes de calor (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995). Depois de finalizado o processamento hidrotérmico, a suspensão resultante é separada, lavada e centrifugada para separação do pós-cristalinos de $MgWO_4$ precipitados e por fim o material é seco.

3.1.4 SOL-GEL (SG)

Esse método de síntese é definido como qualquer processo que envolve uma solução ou um sol que passa por uma transição sol-gel. Nessa transição, a solução ou dispersão transforma-se pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional (gel) (ILER, 1979).

A rota do sol-gel foi aplicada para a obtenção do $MgWO_4$ em 1 dos artigos selecionados (HE e WANG, 2013), neste caso, trata-se do tipo sol-gel coloidal, que consiste inicialmente na preparação de soluções dos reagentes químicos (observados na Tabela 1), que são misturadas e a união entre as partículas pelo processo de crescimento e agregação, devido a adição de um ácido diluído ou H_2O, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal,

formando géis ou precipitados, sendo em seguida secos e calcinados (RAMIREZ, 1998).

3.1.5 Precursores Poliméricos (PP)

O método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, é uma variante do sol-gel, sendo modificado pela complexação de alcóxidos metálicos, ou sais solúveis nas reações de esterificação e polimerização. Essa rota de síntese foi aplicada pela primeira vez na literatura para a obtenção do $MgWO_4$ (GOUVEIA et al. 2020), e consiste em quatro etapas: Inicialmente é preparado o citrato de tungstênio a partir das soluções de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e ácido túngstico (H_2WO_4), sendo homogeneizado com hidróxido de amônio ($NH_3.H_2O$).

Na segunda etapa é realizado o processo de gravimetria para encontrar a concentração do citrato preparado. Na terceira etapa é adicionado a este, o nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$), realizando o controle de pH com amônia, em seguida o etilenoglicol ($C_6H_8O_7$) é colocado para promover a reação de polimerização. Na última etapa essa solução é aquecida para formação da resina, que é submetida a um pré-tratamento térmico, seguido de calcinação (GOUVEIA et al. 2020).

3.2 Vantagens e Desvantagens

A partir da descrição de cada método de síntese abordado nas seções anteriores, podemos considerar algumas características favoráveis e de baixo custo, bem como, propriedades negativas, que podem dificultar o seu manuseio e deixá-los mais caros. Na Tabela 2, estão dispostas as vantagens e desvantagens dos principais métodos de síntese identificados no período de 2009 a janeiro de 2020 para a obtenção do $MgWO_{4.}$

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
RES	Simplicidade da rota, abundância e baixo custo dos precursores	Necessidade de altas temperaturas de reação
CCMS	Cristais com boa qualidade óptica	Pode formar centro de impurezas nos cristais
HC	Obtêm material bem fino, cristalino e com maior área de superfície especifica	Fases deletérias nos cristais sintetizados
SG	Boa homogeneidade química	Contração do material durante o processo de secagem
PP	Razoável rendimento e material com boa atividade fotocatalítica	Longas etapas de síntese

Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese do $MgWO_{4.}$

É possível observar na Tabela 2, que o método de RES foi o mais utilizado na faixa de tempo delimitada, isso é justificado pelo fato de sua rota ser mais simples que as demais, seus reagentes precursores (MgO e WO_3) possuírem um baixo custo e abundância. No entanto, este método possui a desvantagem de necessitar de altas temperaturas, o que resulta em um custo mais elevado (KIM et al. 2011; JAYAPRAKASH e KRISHNAKUMAR, 2019; BHUYAN et al. 2017; CHAI et al. 2016; DEY et al. 2014; GUO et al. 2012; GUO et al. 2015; HAN et al. 2015; SARASWATHY, RAO e THARA, 2018). Além disso, nesta rota de síntese é possível obter cristais de $MgWO_4$ com ótimas propriedades fotoluminescentes, que são muito importantes para aplicações em lâmpadas fluorescentes e Diodos Emissores de Luz – LEDs (BHUYAN et al. 2017).

Semelhantemente ao método anterior, a CCMS exibe a vantagem de se obter cristais de $MgWO_4$ com boas qualidades ópticas, possibilitando suas aplicações em processos fotocatalíticos. Entretanto, este método, associado ao composto de fluxo (solvente) utilizado tungstato de sódio dihidratado ($NaWO_4$-98,6%) que tem uma menor pureza em relação aos componentes óxidos da síntese, tais como óxido de magnésio e óxido de tungstênio (MgO e WO_3-99,5%), contribuiu para a formação de centros de impurezas nos cristais, isto é, fases secundárias que não pertencem ao material, comprometendo a pureza do produto obtido (DANEVICH et al. 2009). Além disso, é um método que necessita de altas temperaturas, resultando na elevação do seu custo.

Por outro lado, o método HC apresenta diversas vantagens como: a obtenção de um material mais fino, com alto grau de periodicidade e cristalinidade, bem como, uma maior área de superfície especifica, sendo esta última característica o resultado de um menor tamanho das partículas (cerca de 45 nm), que é um dos fatores chaves para promover melhores aplicações em processos de fotocatálise. No entanto, tal rota possibilita a formação de fases secundárias dos cristais de $MgWO_4$ obtidos, isto é, apresenta a formação de impurezas no material, tornando-o não confiável (LI, YANG e MENG, 2009).

A síntese sol-gel tem a vantagem de homogeneidade química devido a mistura dos componentes a nível coloidal, isto é, uma mistura em que as partículas são tão pequenas que não podem ser vistas a olho nu (SEGAL, 1997). As desvantagens se dão pela contração do material durante o processo de secagem, pois provoca uma pressão capilar, que leva ao encolhimento da rede do gel, processo esse denominado xerogel (RAMIREZ, 1989).

O método de síntese dos precursores poliméricos tem como principal vantagem, obter um bom rendimento do $MgWO_4$, e como comprovado no artigo analisado (GOUVEIA et al. 2020), o material resultante desta rota apresenta a eficácia na fotodegradação de 56% do corante alaranjado de metila e 84% verde de bromocresol. Entretanto, tem como desvantagem, as longas etapas de reação, que vai desde o preparo do citrato (6 horas), o procedimento gravimétrico (6-7 horas), até a preparação do pó de $MgWO_4$ (4 horas) e a etapas de secagem e calcinação.

4 | CONCLUSÕES

Em suma, foi possível identificar a partir de artigos publicados no período de 2009 a janeiro de 2020, cinco principais rotas de obtenção do $MgWO_4$: Reação em estado sólido, crescimento de cristais pelo método de solução, hidrotérmico convencional, sol-gel e precursores poliméricos, sendo descritas cada uma das rotas e ressaltando as vantagens e desvantagens das mesmas. O método de síntese de reação em estado sólido foi o mais utilizado nos últimos anos no recorte temporal definido, devido ao fato da simplicidade da rota e baixo custo dos reagentes precursores (MgO e WO_3). O método de síntese dos precursores poliméricos foi utilizado pela primeira vez na literatura para obtenção de $MgWO_4$, comprovando a eficácia deste material na fotodegradação dos corantes orgânicos alaranjado de metila e verde de bromocresol. Diante disso, foi possível obter informações importantes sobre tais rotas e as características favoráveis e desfavoráveis, obtendo assim dados relevantes que podem ser utilizados como suporte de consulta para a comunidade acadêmica e científica.

REFERÊNCIAS

DANEVICH, F. et al. **$MgWO_4$–A new crystal scintillator**. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res, v.608, p.107–115, 2009.

PULLAR, R. C.; FARRAH, S.; ALFORD, N. M. **$MgWO_4$, $ZnWO_4$, $NiWO_4$ and $CoWO_4$ microwave dielectric ceramics.** J. Eur. Ceram. Soc. v. 27, p.1059–1063, 2007.

KIM, D. W. et al. **Electronic band structures and photovoltaic properties of MWO_4 (M=Zn, Mg, Ca, Sr) compounds**. J. Solid State Chem. v.184, p.2103–2107, 2011.

MONTINI, T. et al. **Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates.** Chem. Phys. Lett. v.498, p.113–119, 2010.

CAVALLI, E.; BELLETTI, A. BRIK, M.G. **Optical spectra and energy levels of the Cr^{3+} ions in MWO_4 (M=Mg, Zn, Cd) and MgMoO4 crystals**. J. Phys. Chem. Solids. v.69, p.29–34, 2008.

WANG, Y.; MCCREERY, R. L. **Evaluation of a Diode Laser/Charge Coupled Device Spectrometer for Near-Infrared Raman Spectroscopy**. Anal. Chem, v.61, p.2647–2651, 1989.

BECKER, P. et al. **High-gain Raman induced multiple Stokes and anti-Stokes generation in monoclinic multiferroic $MnWO_4$ single crystals**. Laser Phys. Lett. v.4, p.884, 2007.

RUIZ-FUERTES, J. et al. **High-pressure phase transitions and compressibility of wolframite-type tungstates**. J. Appl. Phys., v.107, p.083506-1– 083506-10, 2010.

ERRANDONEA, D.; RUIZ-FUERTES, J. **A Brief Review of the Effects of Pressure on Wolframite-Type Oxides**. J. Crystals. V.8 p.71-1–71-19, 2018.

ALMEIDA, M. A. P. et al. **Structural refinement and photoluminescence properties of $MnWO_4$ nanorods obtained by microwave-hydrothermal synthesis.** J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. v.22 p. 264–27, 2012.

GANCHEVA, M. et al. **Mechanochemically assisted solid state synthesis, characterization, and catalytic properties of $MgWO_4$**. J Mater Sci. v.50, p.3447–3456, 2015.

GOU, Q.; KLEPPA, O. J. **Enthalpies of formation from the component oxides of $MgWO_4$, $CaWO_4$ (scheelite), $SrWO_4$, and $BaWO_4$, determined by high-temperature direct synthesis calorimetry**. Thermochim. Acta. v.288, p.53–61, 1996.

KAZENAS, E. K. et al. **Magnesium Tungstate Evaporation Thermodynamics**. Russian Metallur. (Metally). p.320–324, 2004.

FONDA, G. R. **The Magnesium Tungstate Phosphor**. J. Phys. Chem, v.48, p.303–307, 1944.

KRAVCHENKO, V. B. **Crystal structure of the monoclinic form of magnesium tungstate $MgWO_4$**. J. Struct. Chem. v.10, p.139–140, 1969.

SROUBEK, Z.; ZOANSKY, K. **Electron Spin Resonance of Cu^{2+} Ion in $CdWO_4$, $ZnWO_4$, and $MgWO_4$ Single Crystals**. J. Chem. Phys. v.44, p.3078–3083, 1966.

PULLAR, R.C.; FARRAH, S.; MCN ALFORD, N. **$MgWO_4$, $ZnWO_4$, $NiWO_4$ and $CoWO_4$ microwave dielectric ceramics**. J. Eur Ceram Soc., v. 27, p.1059–1063, 2007.

Im, DH.; Jee, HS.; Kim, ES. Jpn J Appl Phys. **2012**, 510-511.

STEINER, U. Z. **On the Chemical Vapor Transport of Ternary Transition Metal- and EarthAlkaline Tungstates MWO_4 with Chlorine**. Anorg. Allg. Chem. v.631, p.1706–1714, 2005.

THANGALA, J. et al. **A hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD) method for metal oxide and their alloy nanowire arrays**. Thin Solid Films, V.517, p.3600–3605, 2009.

BAIZ, T. et al. **Synthesis of $MgHf(WO_4)_3$ and $MgZr(WO_4)_3$ using a non-hydrolytic sol–gel method.** J. Sol-Gel Sci. Technol, v.47, p.128–130, 2008.

AMBERG, M. et al. **Preparation, crystal structure, and luminescence of magnesium molybdate and tungstate monohydrates, $MgMoO_4 \cdot H_2O$ and $MgWO_4 \cdot H_2O$.** J. Solid State Chem, v.77, p.162–169, 1988.

JAYAPRAKASH, J.; KRISHNAKUMAR, V.; **Synthesis and optical characterization of cerium doped MgWO4 phosphor**. *Materials today: proceedings.* v.26, p.3514–3517, 2020.

BHUYAN, P. et al. **Experimental and theoretical analysis of electronic and optical properties of $MgWO_4$**. J Mater Sci, 2017.

CHAI, X. et al. **Emissão verde brilhante de modo duplo e propriedades de detecção de temperatura em fósforo $MgWO_4$ co-dopado com Er^{3+}/Yb^{3+}**. RSC Adv, v.6, p.64072-64078, 2016.

DEY, S. et al. **Metal-to-Metal Charge Transfer in AWO_4 (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) Compounds with the Wolframite Structure**. Inorg. Chem. v.53, p.4394–4399, 2014.

GUO, M. et al. **Low-temperature sintered $MgWO_4$–$CaTiO_3$ ceramics with near-zero temperature coefficient of resonant frequency**. J Eur Ceram Soc. v.32, p.883–890, 2012.

GUO, M.; DOU, G.; LI, Y.; GONG, S. **The improvement research on microwave dielectric properties of magnesium tungstate for LTCC**. J Mater Sci: Mater Electron. v.26, p.608–612, 2015.

HAN, S. et al. **Effect of the cation size on the framework structures of magnesium tungstate, $A_4Mg(WO_4)_3$ (A = Na, K), $R_2Mg_2(WO_4)_3$ (R = Rb, Cs).** Dalton Trans. v.44, p.5810, 2015.

SARASWATHY, D. *et al.* **Intense Blue Colors in Wolframite-Type Co^{2+}:$MgWO_4$ Oxides Through Distortion in Co^{2+} Octahedra.** *Chemistry Select.* v.3, p.410–417, 2018

KRUTYAK, N. R. et al. **Influence of peculiarities of electronic excitation relaxation on luminescent properties of $MgWO_4$**. Optics and Spectroscopy. v. 121, p.45–51, 2016.

LOIKO, P. et al. **Monoclinic Tm:$MgWO_4$ crystal: Crystal-field analysis, tunable and vibronic laser demonstration.** Journal of Alloys and Compounds. V. 763, p. 581-591, 2018.

NAGORNAYA, L. et al. **Tungstate and Molybdate Scintillators to Search for Dark Matter and Double Beta Decay**. IEEE transactions on nuclear science. v.56, 2009.

RUIZ-FUERTES, J. et al. **High-pressure Raman spectroscopy and lattice-dynamics calculations on scintillating $MgWO_4$: Comparison with isomorphic compounds**. Phys. Rev. B. v. 83. p.214112, 2011.

Zhang, L.; Huang, Y.; Sun, S.; Yuan, F.; Lin, Z.; Wang G. **Thermal and spectral characterization of Cr^{3+}:$MgWO_4$—a promising tunable laser material**. *J. Lumin*. v.169, p.161–164, 2016.

ZHANG, L. et al. **Growth, spectroscopy and first laser operation of monoclinic Ho^{3+}:$MgWO_4$ crystal.** J. Lumin. v.213, p.316–325, 2019.

HUANG, J. et al. **Strategy to Enhance the Luminescence of Lanthanide Ions Doped $MgWO_4$ Nanosheets through Incorporation of Carbon Dots**. Inorg. Chem, v.57, p.8662–8672, 2018.

MENG, J. et al. **Template-free hydrothermal synthesis of $MgWO_4$ nanoplates and their application as photocatalysts.** RSC Adv. v.9, p.2567-2571, 2019.

LI, J.Q.; YANG, C.; MENG J. X. **Hydrothermal Synthesis of $MgWO_4$ and Its Luminescence**. Chin J Lumin. v.3, p.327-332, 2009.

He, H.-Y.; Wang, Y. **Comparative study on photoluminescence efficiencies of Sm^{3+}-doped $MeWO_4$ (Me = Ba, Sr, Ca, and Mg) phosphors**. J Mater Sci: Mater Electron. v.24, p.4847–4852, 2013.

GOUVEIA, A. et al. **Electronic Structure, Morphological Aspects, and Photocatalytic Discoloration of Three Organic Dyes with MgWO4 Powders Synthesized by the Complex Polymerization Method**. J Inorg Organomet Polym. v. 30, p.1-19, 2020.

SEGAL, D. **Chemical synthesis of ceramic materials.** J. Mater. Chem., v.**7**, 1297-1305, 1997.

Marcilly, C.; Cqurty, P.; Delmqn, B. **Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors**. *J. ACS-Discussions and Notes.* v.53, p.56-57, *1970.*

Ramirez, R.A.R. MSC Dissertation, Federal University of São Carlos. São Carlos, Brazil, 1998.

SOMIYA, S.; ROY. R. **Hydrothermal synthesis of fine oxide powders.** Bull. Mater. Sci. v.23, p.453–460, 2000.

HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. **O Processo Sol-Gel: uma visão físico-química.** Química Nova. v.18, p.171-180, 1995.

ILER, R. K., **The Chemistry of Silica**. v.365, p.741, 1979.

RAJAGOPAL, S. et al. **Hydrothermal synthesis and electronic properties of $FeWO_4$ and $CoWO_4$ nanostructures**. J. Alloys Compd. v.493**,** p.340–345, 2010.

SOBRE A ORGANIZADORA

ELEONORA CELLI CARIOCA ARENARE - Licenciada, Bacharela em Química, pela UFAM, Especialista em Informática na Educação pelo IFAM, Mestra em Ensino de Ciências, pela UEA. Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Educação em Ciências e Matemática/ REAMEC pela UFMT, pertencente ao polo da UEA, realiza pesquisas com ênfase no Ensino de Química com foco nas seguintes temáticas:: Química Ambiental (Temáticas Ambientais, Sustentabilidade, Química Verde), Tecnologias de Informação e Comunicação (TICs); Tecnologias Assistivas, Educação Inclusiva para alunos com Deficiências, com ênfase nas Práticas Inclusivas aplicadas em sala de aula ou em qualquer outro espaço educativo, à alunos com Deficiência Visual (Alunos Cegos ou com Baixa Visão). Investiga as bases teóricas e metodológicas registradas na produção acadêmica brasileira, na busca das argumentações, contribuições e a trajetória das evidências cientificas que possibilitam a INCLUSÃO de alunos com tais deficiências no Universo Cientifico que fundamenta a disciplina Química. Atualmente é professora na Universidade Federal Fluminense (UFF), onde ministra aulas e desenvolve pesquisas relacionadas ao Ensino de Química.

ÍNDICE REMISSIVO

A

B

C

D

E

F

I

L

M

N

P

Q

R

S

T

V



Atena Editora

Ano 2021

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

@atenaeditora

www.facebook.com/atenaeditora.com.br

A GERAÇÃO DE NOVOS CONHECIMENTOS NA QUÍMICA 2

Eleonora Celli Carioca Arenare
(Organizadora)



Atena Editora
Ano 2021

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

A GERAÇÃO DE NOVOS CONHECIMENTOS NA QUÍMICA 2

Eleonora Celli Carioca Arenare
(Organizadora)